

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Fenómenos de ordenación y reoanisotropía de arcillas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Cruz Rodríguez Muñoz

Madrid, 2015

BIBLIOTECA UCM



530526748X

T
689

FENOMENOS DE ORDENACION Y REORGANISOTROPIA DE ARCILLAS

Trabajo presentado para aspirar al Grado de Doctor en
Ciencias Naturales, por el Candidato: Cruz Rodríguez Muñoz.

Madrid, 8 -XI- 1947.

R_oT 620



FACULTAD CC. GEOLOGICAS
BIBLIOTECA

I N D I C E .
=====

	Páginas.
Preliminares	1
Parte experimental	22
Suspensión de arcillas en líquidos no hidrófilos	53
Formación de esferitas	57
Fenómenos de hinchamiento	71
Empleo del estudio de las ordenaciones al campo de la Micromorfología	79
Reoanisotropía	87
Fenómenos de flotación	132
Reoanisotropía y tixotropía	139
Conclusiones	159
Bibliografía	162
Figuras	171

~~~~~  
=====

## fenómenos de ordenación y reorganización de arcillas

En este trabajo se estudia, bajo diversos puntos de vista, unos materiales (arcillas) que por la manera de ser extraídos de los suelos de origen, y por la complejidad de los componentes de la elastosfera, constituyen en muchos casos un sistema heterogéneo dentro de los sistemas de dispersión coloidal, es decir, que supuesto divididos en porciones muy pequeñas, sin que lleguen a ser inferiores a los tamaños de las moléculas, las partículas, son de composición diferente, en contraposición a los sistemas homogéneos en los que las partículas tienen igual composición.

Kelley y Jenny (1936), han llegado a la conclusión de que los minerales que forman la fracción arcilla de un suelo, dependen cualitativa y cuantitativamente de las condiciones que prevalecen en el suelo.

Es pues probable que la arcilla de cada suelo comprenda una compleja serie de minerales isokoricos, y que ciertos suelos contengan un tipo general de minerales de arcilla, en tanto que otros contengan un segundo o tercer tipo. El tipo que actualmente, o en un momento dado, se presente en el suelo o material dado, es de esperar que sea el que es mas estable en las condiciones que prevalecen.

En las suspensiones de arcilla en agua, los diversos componentes sólidos del sistema, tienen de común el ofrecernos unas mismas dimensiones que por el método como han sido preparadas las corresponden aplicando la fórmula de Stokes, un diámetro efectivo de aproximadamente de 1,2 micras. Las dificultades que para la caracterización mineralógica de las arcillas se presentan, han hecho necesario la aplicación de las mas variadas y depuradas técnicas para aquella caracterización. Así por ejemplo, se ha recurrido al examen con el microscopio petrográfico, análisis mecánicos, fisico-químicos, químicos, roent



genográfico, examen con el microscópio electrónico etc.

Para la dispersión de la materia Kohlischütter distingue dos grupos: materia con dispersión discreta y materia con dispersión compacta, que se corresponde con los grupos que establece Manegold (1) de dispersión acumulada y coherente, respectivamente. Como ejemplo del grupo primero tenemos el polvo suelto, constituido por partículas con límites precisos, independientes unas de otras y por este fácilmente movibles; en el segundo grupo las partículas quedan unidas merced a recristalizaciones o reacciones, y no pueden desligarse o moverse sin esfuerzo.

v En muchos casos los coloides de los suelos están constituidos por las tres partes siguientes: 1ª, un número mayor o menor de minerales cristalinos de arcilla, que forman la mayor parte de las partículas de esqueleto silíceo; 2ª, silicatos geloides de un carácter mas indefinido; y tercero, materia húmica. Los tres componentes están

íntimamente unidos físico-químicamente sobre la superficie del esqueleto del silicato y forman la superficie compleja que constituye la parte activa de la partícula de arcilla ( 2 ), lo que complica en muchas ocasiones el diagnóstico mineralógico de la misma,

El alto grado de división facilita, por aumento extraordinario de la superficie, el ataque por los agentes y factores químicos, y ese mismo grado acentuado de dispersión presenta una defensa contra los agentes mecánicos, de fricción etc. que no les afectará en gran escala. La dispersión creciente hace al correspondiente material mas vulnerable a los disolventes, transporte etc. comunicándole al propio tiempo la heterogeneidad que puede ofrecernos la arcilla, y que ya señalábamos antes. Por lo dicho se comprende en que medida se complique el estudio de los materiales finamente divididos comparado con el de la roca madre originaria. No pueda pues, extrañarnos el deseo, que

se ha manifestado diversas veces, de intentar reconstruir a espensas del material muy dividido, agregados mayores que puedan ser mas facilmente estudiados y caracterizados mediante el microscopio petrográfico, sin tener que recurrir a técnicas mas complicadas. Es indudable, que como los materiales agregados por la técnica que sea, ofrecen la heterogeneidad del material de partida, tanto mas fructífero y sencillo es el resultado del estudio de los agregados, logrados, cuanto mayor sea la uniformidad de las partículas constituyentes del sistema en estudio. Desgraciadamente los agregados que se logran representan muchas veces, un mosaico mineralógico constituido por la fácil juxtaposición de partículas tan minúsculas que alcanzan a ser submicroscópicas. En este caso el estudio reviste gran interés.

En las ordenaciones en agregados mayores ya naturales, ya artificialmente, quedarán englobadas, dentro de ciertos límites, partículas minerales muy diferentes, por esto los agregados y el en-



ensamblaje de las partículas serán tanto mas perfectos cuanto mas semejantes sean las partículas en forma, tamaño y composición.

El grado mas o menos perfecto de la ordenación, nos servirá al propio tiempo, como antecedente de la falta o presencia de uniformidad de las partículas, lo que siempre es de interés conocer, para emplear sobre el mismo material técnicas de estudio adecuadas.

En el estudio, desde el punto de vista micromorfológico de perfiles de suelos o sistemas complejos, el material muy disperso, por lo regular mucho mas movible que el esquelético, puede llegar a contrarrestar ordenaciones naturales (3) en las que la aplicación de los métodos ópticos de estudio pueda ponerse en práctica para caracterizar unos componentes que de no ser por esa ordenación natural escaparían del límite de percepción y poder resolutivo del microscopio ordinario. Como no siempre tienen lugar las ordenaciones de manera natu-

ral y perfecta, ya que son exigibles, como se comprende diversas circunstancias, es necesario para la mejor interpretación de la preparaciones producir ordenaciones artificiales, que si bien no tienen el valor que las prestaría la naturalidad del conjunto inalterado del suelo, nos ofrecerán ciertas ventajas, entre otras las de ser mucho mas extensas, lo que facilita indudablemente su estudio.

Puede deducirse, pues, el interés que ofrece el disponer de técnicas que nos proporcionen agrupaciones ordenadas del material finalmente disperso, sobre todo cuando aquel no puede percibirse individualizado.

Los fenómenos de orientación son frecuentes en la naturaleza, en materiales que actualmente ofrecen una rigidez grande, así, la textura paralela esquistosa que adoptan algunos componentes de rocas eruptivas, se atribuyen a potentes fuerzas mecánicas ejercidas sobre el magma que se encuentra en vías de consolidación, fuerzas que han

provocado que el material fluya, por presiones orogénicas. Los elementos que mejor se orientan son los elementos laminares como las micae que se disponen u orientan paralelamente en el magma semifluido, por efecto de las fuerzas o presiones unilaterales, según los planos de resbalamiento normales a la dirección de la presión.

Igualmente es notable y está relacionado con los fenómenos que estudiaremos el hecho que durante los fenómenos de recristalización y en las transformaciones que dan lugar a la formación de minerales nuevos, los que son laminares se disponen bajo la influencia de la presión y se colocan de manera que sus laminillas estén orientadas en el sentido en que la presión es menos sensible, de la misma manera como se dispone un cristal de hielo de forma aplastada sobre el agua en posición de equilibrio estable.

La ordenación paralela de los elementos foliáceos es, para los esquistos cristalinos, una textura secundaria, provocada por la vio-



lencia de los esfuerzos mecánicos. Este fenómeno se califica de cristalización forzada, debido a ello estas rocas adquieren una texture fluidal, secundaria. Esta cristalización bajo la influencia de orientadora, determina una acción inmediata sobre el desarrollo laminar o alargado de los minerales. W. Schmidt ha realizado un estudio mecánico riguroso de estos fenómenos ( 4 ).

El aumento de la superficie mecánica de los componentes lleva consigo un aumento de la energía superficial, que es contraria a la tendencia al mínimo de energía en los cuerpos que cristalizan. En consecuencia, aquella conduce a una limitación por caras correspondientes a valores relativamente pequeños de energía, es decir, por caras de forma cristalina las más simples, en particular por ~~XXXXX~~ aquellas de superficie de exfoliación paralelas. Esta regularidad de estructura cristalina puede manifestarse en el cuarzo, ~~XXXXX~~, ~~XXXXX~~.

per una orientación cristalográfica predominante de su eje principal normal al laminado (regla de Trener). En el granito es interesante el hecho del encuentro de texturas fluidales en las que los elementos muestran, fosilizados en su disposición los movimientos antiguos.

Antecedentes sobre los fenómenos de ordenación de materias coloidales..- En la bibliografía española figuran diversas investigaciones relacionadas con el empleo de técnicas conducentes al estudio de la formación de depósitos ordenados por evaporación de diferentes sistemas coloidales. Tenemos varios trabajos de Rubio, y de este mismo investigador en colaboración con Amat.

En el trabajo de Rubio y Amat ( 5), se recogen y hacen referencia a los trabajos que sobre el tema de la desecación de coloides se ha realizado en diferentes épocas. Allí se da la prioridad a un trabajo de J.H. Gladstone y W. Hibbert (1899) referente a los óxidos de estaño, titanio, etc. Posteriormente P.F. Weismann, estudió las figuras de dese-

osición en el vacío de soluciones coloidales de óxido de hierro y o-  
tra de oro sobre vidrio de reloj a temperatura ordinaria (1925). C.  
H. Davies (1930) realiza numerosas experiencias sobre los anillos  
obtenidos por evaporación sobre vidrios cóncavos de dos tipos de  
colorantes. Como antes decíamos, Paul Bari(6) en 1928 señala el hecho  
de que las disoluciones de hidróxido férrico dejan al evaporarse  
lentamente sobre las paredes de los recipientes, unos residuos se-  
cos, no cristalinos, ni amorfo, sino que resulta formados por fila-  
mentos circulares muy finos, o bien por filamentos radiales relati-  
vamente gruesos, filamentos formados por la agrupación de otros mu-  
chos mas finos visibles al microscopio, activos a la luz polarizada,  
separados entre sí por una especie de cemento mas oscuro que no ac-  
tua sobre la luz polarizada. Posteriormente han aparecido diversas  
publicaciones de Bari y Rubio ( 7 ), resumidas mas tarde por el pri-  
mer autor con nuevas observaciones sobre diferentes colorantes ( 8 ).

530526448X



En el trabajo de Rubio y Amat se expone que las soluciones coloidales capaces de hincharse directamente en el medio de dispersión (liófilas), depositan sobre el vidrio una capa homogénea de masa gelatinosa, que cuando ofrece cohesión se deseca sin romperse, (gelatina) originando una capa vítrea continua y transparente que generalmente se hiende produciendo escamas de formas irregulares en las que no se observa estructura alguna, o todo lo más ligeras ondulaciones en la superficie (goma arábiga, tanino, mucílagos etc.). En cambio, en suspensiones simples de materiales metálicos liófilos, o metales coloidales dan lugar a pectografías formadas por un sistema de filamentos o líneas horizontales paralelas, más o menos distintas, según los casos, pero cuya separación se mantiene sensiblemente constituida por el mismo depósito.

El depósito que los referidos autores consiguen para el hidróxido de cromo, guarda gran semejanza con el reseñado por Bari para el hi-

óxido férrico.

La observación de ciertas particularidades que muestran las arcillas ordenadas tiene precedentes en los trabajos de Zocher y Jakko-son quienes observaron que las disoluciones coloidales sin influencias externas, adquieren cierta anisotropía. En muchas disoluciones coloidales cuyas partículas no son esféricas o redondeadas, estas partículas se disponen libremente reunidas paralelamente. Los investigadores Zocher y Freundlich, denominaron a los soles que manifiestan esta propiedad, tactosoles, en tanto que a los ordinarios, es decir a los que no muestran aquella libre ordenación de las partículas, les denominaron atactosoles ( 9 ).

Como posteriormente veremos, las partículas de las suspensiones de arcilla son susceptibles de ordenación cuando están sometidas a influjos o fuerzas exteriores.

Zocher conjuntamente con Bradfiel (10) exponían en otro traba-

jo la particularidad que se observa en la desecación de una suspensión acuosa de bentonita. Por desecación en las masas gelatinosas en las que la bentonita se hincha, se obtenían unos rastros o senderos fuertemente birrefringentes entre las burbujas de aire que quedaban al secar la suspensión entre portata y cubre-objetos. En el mismo trabajo se estudiaba el signo de anisotropía fluidal de la bentonita natural señalándose que es negativo en contraposición a las arcillas de Turingia estudiada con anterioridad a la bentonita, y cuyo signo es positivo. En el mismo trabajo refieren que por electrólisis se ocasionan variaciones al perder el material por diálisis sus bases y cambia el signo de la anisotropía, mostrándose una concordancia con el cambio de signo en las ocolitas estudiadas por Zeeher.

Así pues la simple desecación de geles o de soles ofrece ciertos fenómenos de ordenación, pues si se deja secar una capa de

sol o de gel sobre un cobre-objetos deja de ser perfecto el desorden que tienen las partículas en el estado fluido, y cuando las partículas son filiformes o lameliformes se disponen con cierto orden, en pequeñas placas o capas paralelas a la superficie. Muchas veces aparecen estas capas oscuras o extinguidas entre rícoles cruzados, como el coloide antes de la desecación (cuando es isotropo), sin embargo, muestran en observación conoscópicos la figura axial de los cristales uniaxiales (ejemplo gelatina, pentóxido de vanadio, determinadas grasas etc.). Orientaciones semejantes a las obtenidas por desecación pueden producirse por disposición ordenadas de partículas anisométricas por enfriamiento de capas delgadas de sales. (11).

Erbring, Brosse y Bauer (12) han estudiado suspensiones de bentonitas de diferentes concentraciones desecándolas sobre una lámina de vidrio y observan que el sol diluido forma una película homogénea y turbia que no se deja disolver; por el contrario, con suspen-

siones de bentonitas de concentración creciente, la película o film es quebradiza o salta fácilmente. Se supone que hay estados intermedios extraordinariamente lábiles entre sol y gel, de tal modo que en esos campos fácilmente puede presentarse un retorno a la estructura del sol.

También ha sido descrito por varios autores que las partículas coloidales se colocan mas o menos regularmente en cadenas longitudinales durante la coagulación (13). Microfotografías e imágenes hipermicroscópicas de sistemas coagulantes presentan ese fenómeno en mayor o menor cuantía.

Las suspensiones de arcillas en agua contienen partículas de variados tamaños de 0,002  $\mu$ m. de diámetro para abajo. Sin embargo, las partículas de arcilla no permanecen invariablemente del mismo tamaño ya que es fácil hacerlas mas pequeñas por métodos físicos como

los que emplearon Bradfield y A.F. Joseph agitándolas simplemente con agua y pasándolas nuevamente por la centrifugadora (14). Hay algo al parecer específico en el tamaño de las partículas de arcilla, evidenciando Marshall que el orden de dispersión de diferentes arcillas en que predomina un catión determinado es diferente. Este hecho envuelve dos fenómenos distintos : la formación de partículas o micelas por la agregación de las unidades finales y la agregación de éstas partículas en flóculos por la presencia de electrolitos. (15) El primer proceso en el que apenas si se ha investigado parece ser análogo al crecimiento de los cristales. En cuanto al segundo, floculación propia ha sido dividida por Wiegner<sup>(13)</sup> en dos clases: pericoinética, que se produce como resultado de la colisión durante el movimiento browniano, y ortocoinética que se produce como resultado del movimiento de la masa de partículas

con relación a otras. En cualquiera de estas dos clases puede considerarse el influjo de la orientación, así por ejemplo en el caso de las partículas no esféricas de  $V_2O_5$ , la benzopurpurina, ~~en las~~ que las partículas se juntan sistemáticamente después de la cristalización; y por otra parte se presentan las floculaciones casuales, cuando el proceso ha sido rápido sin que se conozca en el mismo una tendencia direccional. En la consideración de los fenómenos señalados se ve la influencia de la forma de las partículas, típicamente filiformes en el  $V_2O_5$ .

No cabe duda que en los fenómenos de agregación tienen lugar la reunión de unidades elementales en otras mayores y que el efecto direccional es un factor de gran importancia en lo que se refiere a la consecución de agregados ordenados, en los que el carácter de la agregación coincidente, lo señalará la extinción uniforme que

los agregados ofrezcan al ser estudiados con luz polarizada.

También Russell (16) discute en ~~unos~~ trabajos el posible mecanismo de la formación de geles y propone como teoría que la gelación tixotrópica es debida a la coagulación orientada del material o alguna parte del mismo.

En un trabajo Hénin (17) nos traza también normas para la observación del fenómeno de anisotropía por desecación de una suspensión de arcilla. La experiencia se resume como sigue: en una pequeña llama de un mechero de Bunsen, o mejor en un micro-mechero se seca una gota de la suspensión de arcilla. Así se obtienen fácilmente filamentos birrefringentes, y con cierta precaución se pueden obtener placas orientadas. En el curso de la desecación se pueden formar burbujas de vapor de agua que elevan en algunos puntos o campos la masa de arcilla que muestra una cruz negra en observación con luz paralela, como consecuen-



cia de una orientación radial, según el citado autor.

Las observaciones de Hénin -realizadas sobre una arcilla extraída de una tierra de tejares- no le permite comprobar estados nemáticos. Se puede admitir sin embargo, una vaga analogía, dice el autor, entre las propiedades de la arcilla señalada en el trabajo y la de los cuerpos nemáticos típicos descritos por Friedel (18). La arcilla puede proporcionar por tanto, depósitos birrefringentes a los que se les atribuye el estado nemático o el estado esméctico.

En un trabajo sobre una arcilla haloisítica de Leira, Judite dos Santos Pereira estudia entre las diversas fracciones<sup>(19)</sup> la correspondiente a cinco micras, y comprueba, que por evaporación del agua de la suspensión se forman unos anillos susceptibles de análisis petrográfico, e idénticamente a lo que se verifica en los agregados producidos por coagulación de partículas cuya forma no

es esférica (20), aquellos depósitos son anisótropos y óptica-  
mente negativos. El origen de los agregados lo atribuye, siguien-  
do a Hendricks (21), al hecho de que las partículas se distribu-  
yen de manera que las superficies más extensas se coloquen parale-  
las unas a otras, cuyo proceso está bien demostrado por las figu-  
ras de interferencia. La sedimentación de partículas de dos o una  
micras se hace de idéntica manera.

Posteriormente Hénin (22) ha aplicado la pectografía, -estudio  
de los coloides desecados sobre una lámina de vidrio colocada en  
una probeta y evaporando la solución coloidal de 0,5 a 1% a 50°  
-60°- a las suspensiones de montmorillonita y caolín observando  
que sobre vidrio forman láminas de contornos redondeados, y sobre  
mica forman filamentos angulares cada uno de cuyos segmentos al-  
canza de 0,1mm a varios mm. Los minerales del grupo de la illita,  
forman depósitos mas o menos centísimos y la stepulgita y nontro-

nita forman una serie de líneas paralelas que en el caso de la última tienden a contraerse en la dirección de su eje mayor.

La explicación es la misma que expone Rubio (23). Durante la desecación se forma un depósito de la suspensión seca que está conectada<sup>a</sup> la superficie del líquido por una película de gel. A medida que la desecación continúa el gel se deposita sobre la superficie de la lámina de vidrio o soporte utilizado, donde se seca adoptando la correspondiente estructura.

#### Parte experimental.

Las líneas generales del método operatorio para conseguir los depósitos ordenados de las arcillas estudiadas en este trabajo, se han seguido de las consignadas por Rubio, Anst y Hénin para la investigación de depósitos rítmicos por evaporación, eligiendo las arcillas de diferentes suelos españoles, extraídas en el I.E. de E. E. y F. V. siguiendo los métodos en uso (24).



A continuación incluimos algunos datos que se refieren a la composición química de las arcillas estudiadas en este trabajo.

| Arcillas                 | <u>SiO<sub>2</sub>%</u> | <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%</u> | <u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%</u> | <u>TiO<sub>2</sub>%</u> | <u>CaO%</u> | <u>MgO%</u> | <u>Pérdida por calcinación %</u> |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| 102                      | 43,10                   | 33,77                               | 11,51                               | 0,58                    | 3,08        | 1,21        | 6,73                             |
| 118                      | 53,50                   | 31,42                               | 2,30                                | 0,54                    | 6,60        | -           | 6,68                             |
| 206                      | 54,68                   | 13,88                               | 2,57                                | 0,75                    | 0,09        | 1,39        | 8 -                              |
| 355                      | 34,70                   | 37,04                               | 12,57                               | 0,38                    | 2,80        | 5,36        | 8,82                             |
| Bentonita <sub>M</sub> . | 35,17                   | 39,25                               | 0,91                                | 0,16                    | 1,14        | 0,48        | 20,31                            |

Los valores que se señalan para la muestra Bentonita M.- Marruecos- son los que dan Gutierrez Rios y Hernando para el horizonte 2A<sub>b</sub>. (25).

Las suspensiones de arcilla en agua se colocaban en un pesa substancias de 6,5 cm. de altura y 4 cm. de diámetro interior. En las suspensiones se sumergía un porta-objetos de los empleados en las

preparaciones microscópicas, es decir, de las siguientes dimensiones: 7,5 cm. de largo por 2,5 cm. de ancho. En unas experiencias previas el depósito se lograba sobre la superficie superior del porta que quedaba inclinada respecto a las paredes del recipiente o sea respecto a la vertical aproximadamente 45°. Posteriormente utilizábamos portas de las mismas dimensiones pero establecimos la variación de colocar sobre ellos un cubreobjetos de dimensiones ordinarias, 24x24 mm. o de 24x36 mm, de manera que entre las láminas paralelas que se formaban ascendía la suspensión, formándose el depósito desecado y ordenado, entre porta y cubre, a la manera de una preparación permanente, que ofrecía todas las ventajas que se derivan de estar cubierto el depósito, sin que hubiese perturbación en el mismo al cubrirlo, como pudiera ocurrir con el empleo de la primera disposición. El conjunto se llevaba

a una estufa manteniéndose a la temperatura deseada. Otras veces la desecación se realizaba a la temperatura ambiente; en todos los casos se protegía el recipiente por medio de una lámina de vidrio de la caída de polvo o sustancias extrañas muy finas que pudieran dificultar el logro de un depósito apropiado para el estudio. Las temperaturas a las que hemos operado mas frecuentemente fueron 20°C., 25°C., 37°C., 50°C., 60°C., y 110°C.,

Hemos realizado las investigaciones sobre arcillas en las que al menos, dominasen las partículas no esféricas, es decir, partículas de forma lamelar o filiforme, ya que hemos podido comprobar que para el objeto de nuestro estudio era de singular importancia la forma de las partículas, factor decisivo para lograr el mejor ensamblaje y yuxtaposición de las partículas en agregados o territorios ordenados extensos y uniformes. Las variaciones en la naturaleza de las arcillas, concentración de las

suspensiones, condiciones en que se realiza la evaporación de las mismas, referidas a temperatura etc., nos ha proporcionado una serie de observaciones que coinciden en un todo con las realizadas por Rubio en su trabajo sobre "Depósitos rítmicos por evaporación". Ahora bien para nuestro objeto era fundamental evitar en lo posible que los depósitos fueran rítmicos, esto es la periodicidad del depósito separado por líneas mas o menos anchas desprovistas de material ordenado. Por lo tanto lo interesante era conseguir operar con suspensiones de arcilla próximas al valor crítico, que según aquel autor señala el momento en que la evaporación aumenta la concentración de la suspensión alcanzando el valor crítico del menisco, <sup>1</sup> aumentar la anchura de las bandas del depósito disminuyendo el espacio que las separa, y formar una especie de lámina de material ordenado uniformemente que se paten-

tizará por la extinción uniforme al ser observada mediante el microscopio petrográfico.

Las concentraciones de las suspensiones mas frecuentemente empleadas fueron de 1,50% a 5,50% y las temperaturas las señaladas anteriormente. El intervalo mas adecuado parece ser de 30°C/ a 50°C.

En el fenómeno de la desecación se pierde casi siempre la ritmicidad empleando en condiciones adecuadas la técnica de las láminas paralelas.

Es un hecho general y facilmente comprensible que son obstáculos a la regularidad o uniformidad del depósito, la existencia de partículas en grado diferente de división, así como la existencia de partículas extrañas que interrumpen la uniformidad con lo que se dificulta el empleo de los métodos petrográficos.



La influencia del contenido de arcilla en las suspensiones es de innegable interés, es decir, en cada caso es de interés conocer la relación de arcilla y agua para la que la ordenación es adecuada, así como la temperatura que ha de mantenerse con la misma finalidad, pues las infinitas modalidades que pueden ofrecer los depósitos no tienen interés en nuestro trabajo, en el que la uniformidad facilita el posterior estudio y diagnóstico de las arcillas que se estudien, lo que queda facilitado con depósitos lo suficientemente amplios que permitan el empleo cómodo de las técnicas de la micromorfología.

No obstante ser nuestro objeto lograr depósitos en los que se manifiesta el bandeo lo más ancho posible, en los diversos preparados que hemos logrado y conseguido hay muestras de todos los aspectos y estructuras que apoyan el modo de interpretar el fe-

nómeno de aquellos que lo han estudiado de manera general para las soluciones coloidales.

Entre las diversas condiciones en que hemos operado, figuran las de desecación a la temperatura que se utiliza para las determinaciones de pérdida por desecación, esto es a 110°. En las condiciones ordinarias de operar pero a la temperatura indicada se colocó una suspensión de arcilla nº 118 (Málaga), sin tratamiento previo, de concentración 2,50 %. El depósito mostraba las siguientes particularidades: la superficie inicial resulta con un borde al que siguen unas franjas o zonas veteadas oscuras y claras entre las que se intercalan espacios desprovistos de depósito. En las franjas se pueden observar una primera porción de depósito uniforme y liso, o sin apenas estriación, al que sigue una franja más parda. Las franjas se iluminan en posición diagonal y se extinguen en posición paralela o normal

~~=~~1, a los planos de los nicóles.

La suspensión correspondiente a la arcilla nº102 (Alava), en análogas condiciones a las reseñadas para la anterior, muestra una línea inicial fuertemente pardo rojiza a la que sigue un campo mas claro con estriaciones paralelas al borde inicial pero de líneas onduladas o sinuosas, no continuas; a esta porción sigue otra progresivamente mas oscura en la que desciellan líneas onduladas, oscuras contiguas a campos muy claros. Hay otras preparaciones en las que se perciben con regularidad llamativa franjas claras y oscuras alternativamente. En todos los casos ha de tenerse en cuenta las modificaciones debidas al tono de coloración de las arcillas. Advertamos tambien, que operando con láminas paralelas, los depósitos formados en los bordes del cobre ofrecen un tono mas subido -rojizo amarillento- comparado



con el teñor correspondiente al depósito que se tiene entre porta y cubre. La diferencia señalada se manifiesta preferentemente en las arcillas nº 355 y 102, de Santander y Alava respectivamente.

Los detalles reseñados guardan analogías con los procesos de desecación de otros sistemas coloidales, en lo que se refiere a la alternativa de depósitos y espacios desprovistos de ellos. Lo único que nos interesaba de estas primeras observaciones eran los antecedentes necesarios para conseguir suplir las zonas o franjas del depósito en detrimento de los espacios sin él. Posteriormente se indica en que grado fué conseguido esto.

Los depósitos ordenados u orientados de las partículas de arcilla, se consiguieron sucesivamente y gradualmente en tres formas: A) ordenaciones que pudiéramos llamar fibrilares, por estar caracterizadas por dominar la longitud del depósito sobre la an-

chura del mismo; B), ordenaciones acintadas de mayor anchura que las anteriores, entre las que se sucedían las interrupciones características de los depósitos rítmicos. Estas eran más adecuadas que las anteriores para un estudio cuidadoso, pero todavía no tenían <sup>la anchura</sup> ~~el espesor~~ requerida para realizar en ellas un estudio cómodo; y por último C) depósitos laminares, es decir, ordenaciones en las que la uniformidad del depósito no se interrumpe en la casi totalidad del cubre, ofreciendo, al menos, campos muy amplios en los que la uniformidad de la extinción en la observación con luz polarizada es grande. En cualquiera de los tres casos los depósitos se caracterizaban igualmente por el pequeño espesor que correspondía a un gris o amarillo de primer orden con luz polarizada, sin que nos interesasen mayores espesores ya



que la técnica petrográfica se aplica preparando láminas delgadas en las que <sup>con</sup> el espesor conseguido, 0,03 mm aproximadamente, los minerales ofrecen esos colores de interferencia. Con el empleo de las láminas paralelas se aseguraba una cierta constancia en el espesor de los preparados, si bien con ellas no se podían conseguir con facilidad espesores en los que la observación conoscópica nos mostrase las lemniscatas. Operando solamente con láminas sin cubrir el depósito, que inicialmente tiene un espesor va aumentando al mismo a medida que la evaporación avanza o progresa. Con esta técnica hemos conseguido aunque no sin dificultad depósitos de uniformidad y espesor apropiado para percibir, como antes decíamos, los primeros anillos de las lemniscatas. Los depósitos no eran de tanta extensión o amplitud como los otros, y ofrecían hasta un verde de primer orden. Advertimos que los depósitos mostraban por la observación pertenecer

a sistemas de menor simetría.

En la formación del depósito participan numerosas variables que le dan sus características, teniéndose que reunir un cuadro de variables determinadas para conseguir la distribución uniforme de las partículas, pues no podemos olvidar que el fenómeno está seguramente dentro del marco de los fenómenos de cristalización.

Veamos algunos momentos del proceso: En tanto que las partículas forman parte de la suspensión no depositada, varían de lugar a consecuencia del movimiento molecular, y cuando quedan frente a otras como en las redes cristalinas, están sujetas por las fuerzas de Van der Waals, que condicionan la distancia molecular y determinan la fijación de lugar de las partículas filiformes o lameliformes, es decir, se ocasiona la



orientación de las partículas originándose el coágel. De manera general puede decirse que la extensión del influjo de las fuerzas entre las partículas crece con la relación de la magnitud de la superficie activa respecto de la superficie de las partículas, con el consiguiente influjo y diferencia entre las partículas isométricas y las anisométricas.

H. Müller (26) considera las ~~las~~ partículas coloidales filiformes como elipsoides de rotación de semi-ejes  $a$  y  $b$ , y partiendo de esta premisa llega a calcular el radio de atracción al que asigna el valor  $A = 2 \ln. (2a/b)$ . Para las partículas esféricas o redondeadas  $A$ , es aproximadamente el doble del radio de aquellas.

Aunque no negamos interés al estudio de los depósitos mas o menos rítmicos conseguidos por la evaporación de las suspensio-



nes de arcillas, dada la naturaleza de las mismas y la forma particular de las elegidas para este trabajo, lo fundamental era sustituir la simple observación o estudio de la morfología de los depósitos por el estudio de las características ópticas del mismo.

La sola inspección morfológica de las ordenaciones no creemos que sea suficiente ni muy decisivo para obtener o conseguir datos concretos sobre la naturaleza de las mismas. No dudamos, sin embargo, que con la técnica petrográfica como indican los investigadores y seguidores de la misma, se puedan hasta poner de manifiesto la presencia de componentes distintos de una suspensión coloidal ~~XXXX~~ ~~XXXX~~, pero no la concedemos, en lo que se refiere al diagnóstico morfológico, un valor tan completo como el que consigue el estudio petrográfico.

En las microfotografías que acompañan este trabajo, figuras 1-4, se muestran algunos de los aspectos de las ordenaciones conseguidas. La fig. 1 representa la morfología del depósito de la arcilla 102 observado con luz ordinaria. En ella pueden percibirse el caso de desecación rítmica por la sucesión de los filamentos y espacios libres de material de depósito. En las microfotografías de las figuras 2 se muestra el aspecto de los depósitos observados con luz polarizada. En el esquema que acompaña fig. 2 se completa la disposición de las ordenaciones respecto al porta empujado de soporte. La uniformidad del depósito queda patente en la uniforme extinción que se acusa en las bandas del depósito, que paralelas unas a otras quedan inclinadas aproximadamente el mismo ángulo, respecto a los planos del polarizador y analizador. La perceptible banda negra que se manifiesta en el ángulo que forman las

dos series de bandas -una paralela al lado mayor del porta y la otra, paralela al lado menor- corresponden a la coincidencia con los planos de los nicoles, es decir, con la dirección de extinción,

En la fig. 3 se perciben con gran claridad aspectos análogos a los reseñados en la anterior, pero la diferente orientación del preparado respecto al plano de los nicoles muestra unas series de bandas perfectamente iluminadas en tanto que las otras se ofrecen casi en posición de extinción. La línea de juntura de las dos direcciones paralelas del depósito se señala por manifestarse extinguida. En la misma preparación y en la representada en la fig. 4 se muestran puntos de perturbación que han ocasionado pérdidas de la uniformidad en campos mas o menos extensos, Corresponden a las manchas obscuras repartidas por la preparación y son debidas sin duda a pequeñas burbujas alrededor de las cuales se ofrece una cierta

simetría.

En la fig. 4 se puede deducir por comparación con las otras la falta de interrupción en el depósito y el amplio campo que ofrece el depósito típicamente laminar, en contraposición a los otros que pueden servir de ejemplo para los acintados.

Un estudio sistemático de las diversas arcillas nos proporcionará las condiciones operatorias para conseguir los efectos que nos proponemos, ya que las características específicas son un factor decisivo para la morfología del depósito en sus menores y mas delicados detalles.

Son otras tantas causas de carencia de regularidad, que se aprecia en las preparaciones, la desigualdad de tamaño de las partículas dentro de los límites que señala el modo de extracción de las arcillas, la diferencia de la forma de las arcillas cuando éstas

son heterogéneas, la presencia de electrolitos o en general de sustancias extrañas etc. Por todo esto es de esperar que el fraccionamiento previo de las arcillas por centrifugación, o resedimentaciones etc. facilitará en gran manera el que se consigan películas o depósitos que no ofrezcan apenas discontinuidades y que nos aproxime en lo posible a la disposición de las partículas en unidades cristalinas lo mas posiblemente homogéneas. El empleo de las operaciones de centrifugación, diálisis, sedimentaciones prolongadas y fraccionamiento consiguiente, nos ha proporcionado indudables ventajas en nuestra investigación.

Por lo que respecta al influjo de la forma de las partículas en la facilidad en la consecución de orientaciones, está claro que en las desecaciones al igual que otros muchos fenómenos juega aquella un papel importante.

En el territorio de las dimensiones coloidales ( $500-1\mu$ ), como en otro cualquiera, el número de estados posibles de ordenación es mayor con partículas anisodimensionales, caso de las arcillas consideradas por nosotros, que en las partículas isodimensionales.

Las arcillas que nosotros hemos seleccionado para este trabajo lo han sido teniendo en cuenta aquella influencia y el punto de vista utilizado como guía para elegir las de formas fibrilares, o las heliformes o escamosas, no es ni más ni menos que el hecho tan conocido de que cuando las partículas de un sistema coloidal, en nuestro caso la suspensión de arcilla en agua, de partículas de forma no esférica, se agiten en el medio de suspensión, las corrientes originadas en el medio tienen el aspecto sedoso característico de una anisotropía. En efecto, la intensidad de la luz dispersada por las partículas filiformes o escamosas o laminares en sus-

pensión depende de la posición de las micras respecto a la luz, dada la anisotomía, es decir desigualdad de sus diámetros.

La dispersión es máxima cuando el diámetro mas largo de las partículas es paralelo al vector eléctrico luminoso. Por eso, no es de extrañar que diversos sistemas proporcionen por agitación los característicos brillos sedosos. Este fenómeno no se manifiesta, pues, cuando las partículas son isodiamétricas, es decir, esféricas o redondeadas sin diferencias acusadas entre sus diámetros extremos, por carecer las partículas de la propiedad de disponerse paralelamente.

Por los análisis ultramicroscópicos se ha apoyado la suposición lograda por el estudio de los agregados de partículas de una micra, de que las partículas son lameliformes. Una escintilación de las partículas indica que son lameliformes ( 27 ).

Humbert y Shaw señalan que las partículas alargadas abundan en las arcillas observadas con microscopio electrónico, aumentando con todo esto las observaciones y opiniones de algunos autores acerca de la forma lamelar que presentan los componentes de pequeño tamaño de los suelos (28-29 ).

Entre el material elegido para nuestro trabajo o estudio, se manifiesta el fenómeno de aparición de los brillos sedosos por simple agitación, siendo muy escasa su manifestación en algunas de las muestras, como luego veremos. En nuestro caso se trata probablemente de material heterogéneo que nos ofrece al mismo tiempo una gran variedad de formas de partículas de arcilla, a saber: redondeadas (incluidas las octaédricas y cúbicas), filiformes, o fibrilares y lameliformes o escamosas; por tanto, según la proporción y predominio de unas u otras, serán mas o menos visibles los citados brillos se-



dosos. Otras muchas propiedades, además de las que luego estudiaremos detenidamente, están en íntima relación y dependencia con la forma. Así las de forma no esférica lleva aparejada igualmente la particularidad de tener una anormal velocidad de coagulación y una inclinación mayor que las redondeadas a la formación de jales voluminosas por adición de electrolitos. En íntima dependencia con la formación de los depósitos ordenados y orientados está el hecho experimental bien comprobado de que el relleno de un espacio por partículas es ~~diferente~~ según <sup>sean</sup> aquellas redondeadas o planas. Las primeras se unen por puntos y producen en igualdad de condiciones (carga, agua ligada, etc.) una estructura mas suelta que las planas, las que se ajustan plano a plano y quedan apretadas.. En el caso del cuarzo, por ejemplo, se descubre también la influencia del grado de dispersión y de la carga, de na-

nera que los sedimentos de cuarzo finamente divididos o dispersos, de partículas granudas, proporcionan, en agua pura, menor volumen que los depósitos de soluciones salinas, comprobándose que cuanto mas fina es la suspensión se presenta menor diferencia entre los volúmenes sedimentarios de dos suspensiones comparadas; la una suspendida en agua y la otra, en una disolución acuosa de cloruro bórico. (30).

Los dos tipos de empaquetamiento a que dan lugar la diversidad de forma de las partículas, ofrecen las siguientes diferencias que señalan Freundlich y Juliusburger ( 31 ).

Empaquetamientos cerrados

Pequeño volumen de sedimentación.

Fenómeno de Osborne-Reynold

Sin plasticidad

Sin tixotropía

Empaquetamientos abiertos

Gran volumen de sedimentación

No presenta fenómeno de O.Reynold.

Con plasticidad

Con tixotropía.

Como hemos indicado el material elegido en este trabajo presenta predominantemente las partículas de forma lameliforme y filiforme, las propiedades del enpaquetamiento son las que corresponden al tipo abierto.

Señalaremos, que debe ser grande la influencia de la forma y tamaños iniciales, para que las partículas de cierto grado de división no tengan la forma esférica, disminuyendo, con aquel alto grado de división la probabilidad de las trituraciones por fricción, etc. tanto mas facilmente cuanto que la forma alargada o escarona polariza la dirección del movimiento y evitará el redondeamiento, actuando, por el contrario, para favorecer el mantenimiento de la forma propia o acentuando la diversidad de las dimensiones de manera progresiva.

En el agua donde el material es frecuentemente arrastrado, el bajo límite del tamaño entre los granos que quedan redondeados y aquellos que no lo son, está dirigido por el hecho de que los granos arrastrados en suspensión son protegidos contra los impactos y fricciones por una película adherente de agua que con su tensión superficial los hace capaces de resistir la penetración de otros granos ( 32 ).

Actualmente puede decirse que los minerales producidos bajo condiciones de esfuerzos tangenciales en el metaformismo dinámico, por ejemplo, sericitas, cloritas, talcos etc, son mas resistentes a los agentes meteorológicos que los producidos bajo condiciones distintas o sea sin la participación de aquellos esfuerzos.

En el proceso de ordenación de las partículas de arcilla sobre la lámina del porta o entre el porta y cubre, las partícu-

las estén rodeadas de la película adherente de agua, que al progresar el fenómeno disminuirá con mayor o menor facilidad y mantendrán separadas las partículas unas de otras sin permitir su contacto mutuo, dentro de ciertos límites. Por diversos autores se ha reconocido la influencia de los fenómenos de tensión superficial en el fenómeno de los depósitos. " La fase dispersa se agrupa espontáneamente en la zona del menisco, concentrándose en el ángulo de conjunción hacia el vértice o arista de contacto de la superficie libre del líquido con la pared sólida, sin intervención de ninguna energía exterior al sistema como consecuencia inmediata de su tendencia hacia un mínimo de energía superficial" ( 23 ).

#### Birrefringencia por orientación.

Uno de los fenómenos que nos proporciona la ordenación de las partículas de arcilla, es el de la anisotropía que pueden ofrecer los depósitos obtenidos por desecación.

En los fenómenos de birrefringencia se pueden considerar dos grupos: a, birrefringencia de forma, y b birrefringencia propia. La del primer grupo está ocasionada por la orientación u ordenación regular de partículas anisodiamétricas, cuyo diámetro y longitud son pequeños en relación con la longitud de onda de la luz en tanto, que, la segunda ha de atribuirse a una propiedad de las partículas que en la mayoría de los casos están constituidas por la agregación o agrupación en micelas, de moléculas ópticamente anisótropas. La anisotropía propia y la anisotropía de forma se superponen de varias maneras, siendo la birrefringencia de orientación un singular conjunto de las mismas. ( 33 ).

Los fenómenos de birrefringencia se han comprobado en numerosos soles de partículas no esféricas (soluciones de jabón, soles de óxidos de hierro, ácido wolfrámico, cianato de plata, ben-zopurpurina, p.azoxifenetol) y, por tanto, se ofrece muy osten-

siblemente en las suspensiones de arcillas que muestran por agitación los magníficos brillos sedosos que son indicio cierto de anisotropía.

A veces, se obtienen por evaporación de las suspensiones de arcillas estudiadas por nosotros, la formación de depósitos que no ofrecen a pesar de las premisas señaladas, birrefringencia acusada, y se muestran aquellos depósitos constituidos por un agregado de partículas que dan un tono de coloración gris, sin direcciones de extinción netas en campo alguno, es decir, todo el depósito es uniforme, sin presentar ningún campo de anisotropía elevada causada por orientación, y la que a veces se ofrece, se debe a las unidades micelares que presentan anisotropía propia. También es frecuente observar que los preparados de una misma arcilla, cuando son laminares y aplios, con marcada anisotropía de orienta-

ción, muestran en observación conoscópica los centros ópticos tan próximos que la figura axial se manifiesta como una pseudocruz. En otras condiciones de desecación sin embargo, son muy perceptibles las ramas de hipérbola. Hemos tenido la ocasión de observar esas variaciones en la arcilla 118. Otras, vemos el ángulo de los ejes ópticos muy pequeño, sin llegar a  $0^\circ$ , lo que ha sido observable en la arcilla señalada con el número 355 de Oyambre (Santander). Todas estas variaciones están ocasionadas como consecuencia de la diferencia de concentración que se produce a lo largo de la desecación, o en dependencia de la concentración inicial. La desecación, en estos casos, no perturba la disposición isotropa de las partículas en la suspensión.

La fig. (5), representa la modificación lograda en el aspecto de la ordenación cuando se opera de la manera siguiente: La suspensión se coloca



en gota pendiente y antes de que se seque se hace penetrar por capilaridad un líquido de tensión superficial menor que la del agua. Nosotros hemos utilizado indistintamente alcohol etílico de distintas concentraciones y alcohol amílico. Por efecto de aquella diferencia de tensión tiene lugar una ordenación (pag. 105) de las partículas de la suspensión que se va manifestando en el borde la gota donde el fenómeno tiene lugar de manera muy clara. El detalle de las ordenaciones observadas con nicols cruzados y lámina de yeso nos indica disposiciones cruzadas de las partículas.

En la masa seca se desvanecen un poco las ordenaciones, y en ella hemos determinado la aparición de esferulitas. En la figura resalta el borde de la gota y las esferulitas en los lugares donde tuvo lugar la formación de alguna burbuja.

### Suspensiones en líquidos no hidrófilos.

Se sabe por ejemplo, que si se arasa una cantidad determinada de arcilla con agua, resulta por desecación una masa compacta; ahora bien si se arasa la misma arcilla con benceno, tolueno, xilol u otro líquido de los denominados no polares, al evaporarse éstos, queda un polvo sin cohesión (34). Pues bien, es muy interesante el hecho de que las suspensiones de arcilla en los líquidos reseñados como no polares, benceno, tolueno, etc., no proporcionan las típicas ordenaciones que de manera tan característica se consiguen para suspensiones en agua, fig. 33-4. Las ordenaciones adecuadas tampoco se consiguen en líquidos hidrófilos pero de menor tensión superficial que el agua. En efecto, suspensiones de la arcilla ILS C. en alcohol etílico de 40, 50, 60, 70, por ciento no facilitan la ordenación de partículas de arcilla. Las suspensiones de la misma arcilla en alcohol anílico, no

ofrezcan estabilidad, ni hemos conseguido en ellas por evaporación disposiciones orientadas en campos anisótropos. Lo mas frecuente es que se presenten después de la evaporación campos de contornos circulares u ovales sin contacto mútuo, es decir, que quedan los acúmulos de las citadas formas saltadas aquí y allá en la lámina q porta que ha servido como soporte del depósito. Las partículas están colocadas dentro de dichos campos sin ordenaciones que permitan la consideración de los citados fenómenos de elevación de birrefringencia.

En otras ocasiones los acúmulos o depósitos no tienen los contornos circulares ni ovales sino que son depósitos mas o menos pulverulentos. Advertimos que la muestra de arcilla ora colocada en el alcohol amílico sin mas tratamiento previo que haber sido secado al aire, o a  $110^{\circ}$ , es decir, conservando el contenido de agua

que corresponda al material en esas circunstancias o en esas condiciones operatorias. Creemos que el resultado sería el mismo, en su conjunto, experimentando sobre las arcillas en las que se hubiese desalojado el agua y sustituida ésta por imbibición en condiciones adecuadas por los líquidos considerados.

Las anteriores referencias corresponden preferentemente a la arcilla 11B, que ha sido la mas adecuada, pudiéndose extender a las restantes, salvo los detalles específicos que se señalen en las otras muestras y que no invalidan el hecho de la falta de orientación y elevación de anisotropía.

-----

Pasaremos a reseñar algunas de las medidas que se pueden realizar cómodamente en las preparaciones de arcillas ordenadas.

En las fibras o hebras de anchura variable que se forman en los

depósitos rítmicos por evaporación, es fácil determinar el signo óptico de las mismas siguiendo las normas que se dan para los casos de las estructuras micelares. Se considera que las estructuras micelares son ópticamente positivas, cuando la diferencia  $n_r - n_a$  es positiva; refiriéndose  $n_r$  a una dirección convenientemente elegida según los casos; así, por ejemplo, coincide con la dirección de crecimiento de las estructuras o con las direcciones de presión, tracción, dirección de la corriente etc. según los factores que determinen su aparición. Otras veces se relaciona, como en el caso de las arcillas, con especiales direcciones morfológicas; en las fibras o hilos, la dirección es el eje de la fibra o hilo; en tanto que en las estructuras esferulíticas o esferíticas, la dirección elegida para  $n_r$  es la dirección radial. Así, pues, en una fibra positiva,  $n_r = n_a$  y  $n_a = n_o$ ; en caso



contrario el signo será negativo.

La tabla nº 2 puede verse el signo que corresponde a las arcillas estudiadas.

En el esquema de la fig. 1 se indica la posición de los elipsoides en un depósito esquematizado de la microfotografía de la arcilla 102.

#### Formación de esferitas.

En las masas y suspensiones secadas sobre láminas sin empleo del cobre, hemos determinado la aparición de esferitas o esferulitas que aparecen eventualmente en el proceso de la desecación, sin mas operación que humedecer ligeramente con agua, el depósito ya seco de arcilla y que mantenga la temperatura a la que se ha conseguido, por ejemplo 50°.

En la fig. 6 se representa el aspecto de las esferitas for-

mas; el signo correspondiente, va consignado en la tabla nº 2

La evaporación sobre la película de arcilla, de una gotita de alcohol etílico produce igualmente el fenómeno que no se consigue, por el empleo de líquidos lipófilos, por ejemplo, benceno, xilol, sulfuro de carbono etc. lo que está en relación con la falta de adecuación de esos líquidos para ocasionar depósitos ordenados, si se utilizan como medio de suspensión de las arcillas.

La inhibición por un medio que pudiéramos llamar indiferente, y en las condiciones reseñadas, hace patente la anisotropía (comparar con Konjaki pag.124 ), pero no se presenta nueva orientación nicelar por fuerzas análogas a las que determinan la formación de figuras axiales o mejor ~~de~~ cruz de isoclinas que guardan gran analogía con las ocasionadas en otros estados vidrio, celofán, etc. por percusión mecánica. ( 35 ).



Si relacionamos el signo de las disposiciones fibrilares con el de las esferitas, se puede asegurar que, las disposiciones de las partículas de arcilla es tangencial en aquellas, puesto que los cuadrantes NE. SO., de las esferulitas son amarillos y los NO. SE. azules, cuando interponemos la cuña de yeso rojo de primer orden, para precisar el signo de las mismas. El esquema que se representa en la fig. 6 da idea de la disposición de las partículas filiformes en las esferitas de las arcillas estudiadas por nosotros, en las que se muestra una coincidencia bajo este punto de vista, así como en otros como veremos posteriormente.

| Tabla 2.-    |                           |                             |
|--------------|---------------------------|-----------------------------|
| Arcillas.-   | Signo del<br>alargamiento | Signo de las<br>esferitas.- |
| nº 102       | positivo                  | negativo                    |
| " 118        | "                         | "                           |
| " 205        | "                         | "                           |
| " 355        | "                         | "                           |
| Bentonita M. | "                         | "                           |



Operando cuidadosamente para producir estas ordenaciones, la cruz de extinción -Wirbelkreuz, cruz de isoclina-, tiene sus ramas normales, pero con frecuencia - y en dependencia con el diámetro de la misma-, las ramas ofrecen una extinción ondulante. No nos extraña este fenómeno ya que hasta en ciertos granitos, con estructura de mortero y cataclástica el cuarzo presenta anomalías en la extinción, que es ondulante y no continua y uniforme en una misma placa o grano ( 36 ) lo que explica la diferente orientación del elipsoide óptico en las distintas partes del grano. No siempre las anomalías ópticas de esa índole proceden de acciones mecánicas exteriores, sino que algunas veces proceden de la heterogeneidad de la composición química del mineral ( 37 ). San Miguel ha observado el fenómeno en algunos granitos de las Islas Cies.( 38 ).

Con la disposición de las partículas de arcilla, en territorios

ordenados, se facilita también, además de la observación del signo de las disposiciones fibrilares, el cálculo de la birrefringencia, es decir, la diferencia de velocidad entre la vibración mas lenta y la mas rápida por unidad de distancia a través de los territorios filiformes, acintados o laminares de las ordenaciones.

Respecto a la arcilla nº 355, mencionaremos, como complemento, que la desecación de la suspensión, durante el proceso de la extracción de la arcilla del correspondiente suelo, nos da unas costras que preparadas en láminas delgadas, facilitan la observación de unas masas redondeadas de color obscuro, en las que se muestran la estructura esferítica, el signo de la misma es negativo. La aparición de estas esferitas puede deberse a la manipulación hasta lograr la

preparación o a haberse formado en el proceso de desecación de las arcillas. Para nosotros no tiene mas interés que el de la coincidencia del signo, con las estructuras esferulíticas causadas empleando otro método operatorio.

Reviste una nueva modalidad de orientación la extensión de una gota de la suspensión de arcilla en una gota de un líquido viscoso, por ejemplo glicerina colocada en forma de gota sobre una lámina de vidrio en posición horizontal. La suspensión de arcilla se extiende en la masa de glicerina, en forma de cordones de una manera llamativa que recuerda una red de malla poco cerrada. Los cordones se van diferenciando de la gota de arcilla y se extienden en la gota de glicerina, formando un todo continuo de contorno casi circular, interiormente se disponen en malla cuyos huecos ocupa la glicerina. Fig. 7 . La malla muestra diversos aspectos a medida que se va formando y en relación con la concentración de la suspensión. Las gotitas de suspensión diluida se hacen en otras cuyos contornos dibujan una red o malla que

manifiesta acentuada birrefringencia en los contactos mutuos de las gotitas.

Si diluimos la glicerina en agua, la suspensión se distribuye mas homogéneamente en el agua glicerinada, formando una masa de partículas en disposición no ordenada, como lo prueba al no ofrecer elevación de anisotropía.

¿Estamos ante la presencia de un fenómeno análogo al de las figuras de mielina?. Al menos en la génesis de las estructuras que se obtienen, tenemos una reproducción del modelo de las figuras de mielina, figuras que se forman por la lecitina de los discos de mielina. El mismo fenómeno es observable en los juegos celulares de la epidermis del género *Allium* (39), cuando se los trata por amoníaco y potasa.

Ordinariamente se consideran las figuras de mielina como estados mesómeros, es decir, como cristales líquidos, sin embargo hay que establecer la diferencia con ellos. En tanto que en los crista-

los líquidos se trata de un estado de agregación especial de una substancia homogénea o formada por un único componente, en las figuras de mielina, participan por lo menos dos componentes, uno de los cuales es el agua en los casos por nosotros considerados.

Las figuras de mielina son un bonito ejemplo de la posibilidad de constituir por ordenación de unidades submicroscópicas, territorios o estructuras microscópicas complicadas.

A pesar de la apariencia de crecimiento que se produce en la formación de las figuras, no se debe olvidar que representan un fenómeno caótico, mas que un crecimiento coordinado, puesto que las figuras de mielina crecen sin objeto y al azar (40). Estos puntos de vista son contrapuestos a los de Leduá (41), Herrera (42) y discípulos.

En las figuras originadas al extenderse la gota de suspensión de arcilla en el líquido viscoso, juegan importante papel la ten-

ción superficial, la gravedad y la fricción, bajo condiciones equilibradas de temperatura, densidad, composición, etc. como se puede comprobar en la morfología de ciertas formas sencillas de organismos. ( 43 ).

Pleocroismo.- La posibilidad de conseguir orientaciones de las suspensiones de arcilla nos posibilita en gran manera el análisis cronático de las arcillas cuyos primeros intentos se remontan a 1909 cuando Ashley observó que absorbían el verde brillante y el verde malaquita ( 44 ). En el mismo año Grandjean notó el pleocroismo adquirido por la caolinita debido a la absorción de varios reactivos, entre otros, violeta de genciana, azul de metileno, azul de anilina y safranina ( 45 ). En los preparados conseguidos por nosotros, hemos podido mostrar el fenómeno de pleocroismo en las fibras ordenadas, teñidas con orisoidina y verde malaquita, aunque débilmente.

En las ordenaciones de arcillas con ligero tono rojizo-amarillento nos. 102 y 355 no es ostensible el pleocroismo propio. Rose y Kerr (1930) y después Bosazza (1946) aluden a la utilidad del verde malaquita para conocer minerales esenciales en las rocas arcillosas.

(Fenómenos de hinchamiento.-

En algunos materiales, la falta de estructuras sinébricas está ligada a fenómenos de hinchamiento por imbibición. Estos fenómenos se hacen visibles, sobre todo, en las estructuras alargadas, como fibras de seda, algodón, etc. que presentan en virtud de su alargamiento una polaridad mas o menos visible. Pues bien, una de las propiedades características de las arcillas, es la de hincharse por imbibición en líquidos determinados. La experiencia es muy visible en determinadas arcillas al ser humedecidas, ya que el aumento de volumen es muy acusado. Las medidas experimentales no dejan de tener





cierta importancia, puesto que en igualdad de condiciones operatorias, los valores obtenidos difieren para las diferentes arcillas en íntima relación con la estructura de los minerales componentes. La facilidad que en los métodos operatorios presentan los territorios ordenados, tiene un interés que salta fácilmente a la vista.

Las medidas experimentales realizadas por nosotros lo fueron en preparaciones que secábamos a  $110^{\circ}$ , siendo los territorios elegidos preferentemente los fibrilares de extinción muy uniforme, lo que suponía una distribución paralela de partículas ordenadas u orientadas perfectamente. La anchura de la fibra en las que se realizaban las medidas, era pequeña para que la penetración del líquido de imbibición alcanzase con facilidad, rapidez y de manera uniforme a toda la estructura. El fenómeno de hinchamiento ~~montano~~, no solamente el hinchamiento por el líquido intercalado en los espacios intermicelares, sino, a su vez el hinchamiento intracristalino que pue-

de experimentar la red de las partículas minerales. Los inter-espacios que por analogía con otras estructuras podemos considerar en la estructura ordenada de las arcillas son: 1º espacios desde macroscópicos hasta microscópicos, que comprenden las grietas, hendiduras, poros y canales; 2º capilares submicroscópicos; 3º interespacios interlamelares y 4º espacio intramoleculares o interatómicos (47). El primer grupo no toma parte en el hinchamiento de las estructuras fibrilares consideradas por nosotros, porque se elegían como ya hemos indicado, las ordenaciones perfectas de extinción uniforme. La participación mayor o menor de los otros interespacios, está condicionada por la naturaleza de las arcillas. En efecto, es bien sabido que, por ejemplo, la estructura montmorillonítica se caracteriza por amplios espacios interlamelares, a los que se les asignan dimensiones del orden  $10 \text{ \AA}$ , una superficie interna gigantesca (grandísima),

una gran cantidad de agua ligada, gran dispersión interna y un hinchamiento intracrystalino que no ofrecen las estructuras caoliniticas, por ejemplo, que en contraposición a las montmorillonitas presentan estrechos espacios interlamelares del orden de 2,8 Å. ofrecen solamente superficie externa, pequeña ligadura de agua y únicamente dispersión externa.

El óxido grafitico y la montmorillonita son los únicos casos en los que se ha observado hasta ahora el hinchamiento monodimensional intracrystalino, que no ha sido observado en la estructura cristalina de la caolinita o de la mica cuyos paquetes de capas, permanecen igualmente unidos solamente por fuerzas intermoleculares (48-49). En relación con esto está el hecho, de que hay una dependencia entre el hinchamiento y los cationes ligados.

Repitamos que la separación nítida entre las diversas clases de agua no es fácil; no obstante podemos afirmar con Karon ( 50 ) que

el agua osmótica puede aumentar en dependencia con los cationes ligados a la arcilla.

Hendricks y Jefferson (51) han expuesto una teoría sobre la estructura de la película o film de agua que rodea las partículas de arcilla. Según ella los dipolos de agua están ligados en un anillo hexagonal cuyos vértices ocupa el oxígeno. Los anillos están ligados unos a otros de manera que los átomos de oxígeno están dispuestos en una red hexagonal, y ligados a la red cristalina por uniones entre oxígeno e hidrógeno.

Merece consignarse igualmente la relación, que sin duda se manifiesta, entre la propiedad de la tixotropía y el hinchamiento. Así, por ejemplo, según Winkler la diferencia que se observa entre la montmorillonita y otros materiales parece radicar en la capacidad de hinchamiento (52). La montmorillonita en estado de hinchamiento parcial-18% secada al aire, contiene posiblemente muchas capas de re-



des ortogonales acentuadas entre los paquetes de capas de silicatos, llenando un espacio de 9 Å de altura aproximadamente.

Según Grim, el hinchamiento de la montmorillonita, por ejemplo, parece ser debido a tales sistemas de películas de agua o film de agua sobre la superficie de las capas elementales. La película de agua tiende a espesarse por sucesivas superposiciones de nuevas capas de agua orientadas geométricamente. El factor limitante está formado por los iones de cambio que atraen dos capas elementales y contrarrestan el hinchamiento de esta manera. La atracción aumenta y el hinchamiento o entumescimiento decrece en relación a la valencia de los iones. Los iones pequeños que penetran más fácilmente en las cavidades de la red, atraen menos y permiten un hinchamiento intenso. De esta manera se explica el decrecimiento de hinchamiento por saturación de los iones Na, K, Ca, en el orden señalado. De acuerdo con



esta teoría la hidratación o hinchamiento de las partículas de arcilla no depende de la hidratación de los iones ni de la imbibición osmótica del agua.

Se han hecho diversas objeciones a esta teoría, no admitiendo que la película pueda tener una estructura tan regular como admite la teoría de Hendricks y Jefferson. Se argumenta para ello que la atracción entre los iones de cambio disociados y no disociados y los dipolos de agua esté sujeta a la fórmula  $K = a/r^3$ , en la que  $a$  es proporcional a la carga y por la expresión  $K' = a'/r^6$  para la atracción entre los dipolos, en la que  $a'$  representa el momento dipolar y  $r$  es la distancia. Por lo tanto la atracción entre los iones y el agua es mayor que la atracción mutua entre los dipolos del agua. En los cambios iónicos los iones pasarán a través de la película de agua, por lo que la delicada estructura, en la red del film de agua se desordenará.



También para Freundlich, la tixotropía aumenta paralelamente con el hinchamiento, entendiéndose por hinchamiento no el exclusivamente endocristalino, sino la actitud para fijar por adsorción un volumen determinado de líquido.

Hemos de considerar detenidamente esas circunstancias, ya que nos parece haber observado la falta de hinchamiento en los humedecimientos o imbibiciones de las ordenaciones fibrilares de las arcillas aquí estudiadas con líquidos lipófilos.

Por la consideración de los números recogidos en la tabla nº 3 se puede ver que los valores mas frecuentes para el hinchamiento  $\Delta$ , en dirección transversa y por unidad, son los de 0,35 - 0,50 para las arcillas 102, 118, 355, etc. correspondiendo los valores de 7 y 10 a las arcillas de la naturaleza de las bentoníticas, bentonita de Marruecos y bentonita Wyoming, (en una pequeña muestra que poseíamos de la última se hicieron las medidas). El hinchamiento



longitudinal es imperceptible o es insignificante, mostrando que es anisodiamétrico, como corresponde a la orientación polarizada de las partículas filiformes.

Tabla 3.-

| <u>ARCILLA</u> | <u><math>\Delta</math></u> |
|----------------|----------------------------|
| Nº 102         | 0,50                       |
| " 118          | 0,50                       |
| " 205          | 0,35                       |
| " 355          | 0,50                       |
| Bentonita M.   | 7,00                       |
| Bentonita W.   | 10,00                      |

La comparación de los valores de hinchamiento de las estructuras conseguidas por ordenación es indudable que proporcionará datos que nos ayudarán a la caracterización y conocimiento de las propiedades de las arcillas. Simultáneamente con los fenómenos de hinchamiento por humedecimiento de los depósitos orientados, se comprueba un aumento de la birrefringencia, y la aparición sobre los depósitos de



las cruces negras como ha mencionado Hénin. ( 17 )

Empleando líquidos apolares para las experiencias de hinchamiento, no se perciben aumentos apreciables en las dimensiones de las fibras o bandas estudiadas.

Cuando se haga un estudio sistemático y detenido de la inhibición con agua, quizás se muestren las fases que se señalan para otros procesos de hinchamiento; nos referimos a la fase inicial (start fase), fase propia del hinchamiento y fase final. Las curvas de este proceso con la manifestación de esos tres periodos, son típicas. (53 ). La naturaleza de las ordenaciones de las arcillas parece indicar la posibilidad de que se manifiesten esos tres momentos, aunque no sea mas que por el hecho de que dada la poca permeabilidad de las arcillas, se requerirá un cierto tiempo hasta que la penetración e hinchamiento hayan sido totales. Las relaciones que ofrezca el fenómeno con el espesor de las orientaciones estudiadas,



mostrará también cierto interés.

-----

Como indicábamos en otras páginas de este trabajo la finalidad mas concreta del mismo estriba en el logro de ordenaciones lo mas amplias y lo menos perturbadas posible, con objeto de poder realizar con facilidad en ellas observaciones con luz convergente sin tener que recurrir a grandes aumentos y a sistemas húmedos, si los campos son suficientemente amplios.

En las arcillas estudiadas previa ordenación cuidadosa, se ha llegado a percibir las figuras axiales de manera lo suficientemente clara que nos permite la visión en el campo de las ramas de hipérbola.

En estas imágenes se ha determinado el signo de la lámina conseguida por ordenación normal a la bisetriz aguda. Como muestra el esquema fig. 4, el signo es negativo.



Considerando las láminas conseguidas como tabulares biáxicas, veríamos que de la comparación de signo de alargamiento o elongación con el obtenido con luz convergente para estas láminas -(bisetrix aguda perpendicular a la elongación)-, tienen signo contrario los minerales de la arcilla, estudiados, y el alargamiento.

Tabla 4.

| <u>Arcilla.</u> | <u>Signo de la lámina.</u> | <u>Signo del alargamiento.</u> |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|
| nº 102          | negativo                   | positivo.                      |
| " 118           | "                          | "                              |
| " 205           | "                          | "                              |
| " 355           | "                          | "                              |

Cuando el depósito uniforme adquiere espesores que corresponden al verde de primer orden se logran percibir las primeras líneas co-

respondientes a las lemniscatas.

La diferencia de la moscovita con la caolinita, que no presenta figuras de interferencias ( 54 ), es muy segura; igualmente lo es con la nontronita cuyos ejes ópticos forman un ángulo mucho menor que el de la mica. El hinchamiento de las bentonitas con la reducción progresiva e intensa de los campos ordenados al avanzar la desecación la distinguen de la moscovita. Las diferencias con la beidelita serían fáciles de descubrir en la medida del ángulo de los ejes ópticos que es muy pequeño para la beidelita. Los fenómenos baue-ritización y <sup>no</sup> moscovitización de la biotita se descubrirán igualmente por la insignificancia del ángulo de los ejes en la biotita -que llegan a  $0^\circ$  o son muy próximos y dan una imagen pseudouniáxica en contraposición a las moscovitas ostensiblemente biáxicas-.

Las suspensiones cromáticas, en mezclas adecuadas de bencol y sulfuro de carbono, que se observan en la arcilla 118 -como las a-



propósito por su color- dan apoyo al diagnóstico como moscovita, del xinekal que forma las ordenaciones.

La arcilla 102 había sido estudiada roentgenográficamente ( 55 ) y caracterizada como moscovita.

Empleo del estudio de las ordenaciones al campo de la Micromorfología.- Ya hemos citado anteriormente que en las preparaciones en lámina delgada de los suelos se logra observar muchas veces el material muy disperso gracias o merced a las ordenaciones que tienen lugar de manera natural y en virtud de las fuerzas que participan en la dinámica de los perfiles.

Entre las variadas ventajas de la obtención de preparaciones ordenadas tenemos entre otras el que se pueda poner muy bien en práctica la idea de Marshall ( 56 ) de recurrir a unir unidades muy pequeñas en conjuntos que pueden ser fácilmente observados. Esos agregados, como hemos dicho anteriormente, nos proporcionan imágenes con las que

poder interpretar las ordenaciones naturales de los preparados de los suelos en su micromorfología, consiguiéndose con ello el no disvirtuar las observaciones al creer, erróneamente, que son mas perfectas y nos llevan a conocimiento mas íntimo, cuanto mas pequeños son los elementos que se observan(57-58) sin tener en cuenta lo que tantas veces se ha comprobado, de ser el todo algo muy diferente que las sumas de las partes. En consideraciones de esta naturaleza son coincidentes Ostwald y Kubiens ( 59 ). Este último investigador hace mucho hincapié en lo defectuoso de los estudios fragmentarios de los constituyentes químicos, desconectados de los estudios que se refieren a las estructuras y morfologías en que aquellos aparecen de manera natural, en <sup>las</sup> tramas de los suelos.

Pues bien, los ordenados de arcillas, si bien artificiales y teniendo como objeto de estudios el material extraído y separado de las unidades morfológicas de las que forma parte, tramas o texturas, ofre-

ce de común con la disposición natural de este mismo material el origen de sus ordenaciones. Además que aunque en un principio las ordenaciones se estudien solamente sobre un material uniforme en tamaño, sin mezcla de los componentes que le acompañan en la naturaleza, es factible variar las condiciones de las experiencias, para producir las ordenaciones y sacar variadas consecuencias del influjo que en aquellas introduzcan otros componentes que no sea arcilla (60)

En las preparaciones micromorfológicas de los suelos se perciben de manera clara y a veces, muy llamativa, películas, ribetes, envoltas, etc. alrededor de la parte esquelética del suelo. Aquellos depósitos muestran anisotropía al ser examinados con los nicóles cruzados.

las preparaciones micromorfológicas esos fenómenos de birrefringencia están condicionados a la mayor o menor abundancia de coloides, al juego de las cargas eléctricas; y no creemos que signifiquen siempre una constante en las preparaciones al menos en sus detalles, representando estados temporales creados en el curso de la desecación que precede a las operaciones para obtener las láminas delgadas de suelos ( 51 ). Por tanto, las tramas que ofrecen los suelos, en las que se ofrezcan o no las ordenaciones de arcillas, no tienen la permanencia de las estructuras de las rocas, y sufren variaciones mas o menos explias en cortos periodos de tiempo, en función de la dinámica de los suelos, y desde la toma de las muestras hasta su preparación definitiva. No puede extrañarnos que en las diferentes tramas de los suelos, el plasma sea asiente de cambios profundísimos de forma, composición y desplazamiento, que no afectarán por igual al esqueleto entre el que se desplaza el material de grado de dispersión elevada.

sin embargo, la mayor o menor movilidad está influida, entre otros factores, por la finura de grano de la parte esquelética, por consiguiente, por el sistema complejo de conductos capilares o subcapilares que el esqueleto forma. Los mismos factores de que depende la movilidad del agua libre del suelo son los que determinan el desplazamiento del plasma a que en el agua sirve de vehículo, si bien en la formación de las tramas, participa también en gran medida el agua ligada. A mayor dispersión corresponde mayor cantidad de agua ligada por fuerzas electrostáticas, capilares, etc. Las dos clases de agua, ligada y libre, participan de manera decisiva en la determinación de la morfología del suelo. La manifestación de fenómenos de peptización y floculación del material coloidal, fuerzas de cohesión, adherencia, toman parte en la diferenciación de los diversos tipos de tramas en las ordenaciones que puede ofrecer el material finamente disperso, de la misma manera que fuerzas análogas intervienen en la producción de las ordenaciones ar-

tificiales. El estudio de láminas delgadas de muestras de suelos españoles acusa la penetración entre las hendiduras del feldespato y cuarzo de la roca-madre, de vetas y corrientes de hidróxidos de hierro que han fluído por allí y han adoptado una elevada anisotropía por efecto de la corriente y de las tensiones que se manifiestan en los procesos de desecación. En grado mas avanzado correspondiente a muestra de suelo alejado de la roca-madre, el material esquelético aparece expastado y sumergido en una masa rojiza pardusca con elevada anisotropía, y a veces, con ostentibles estructuras fluidales.(62)

Kubišna ( 63 ) asigna como cualidad común del plasma de los suelos en los que se presenta aquel fenómeno, el tener mayor o menor cantidad de ácido silícico coloidal libre, que actúa de colóide protector de los sales de compuestos de hierro. Numerosas investigaciones muestran también la concordancia de poseer los suelos minerales, en los que se observan la elevada birrefringencia, sustancias arcillosas extremadamente movibles, de acuerdo con este trabajo.

Como variación eficaz de la técnica que se utiliza en el análisis de sedimentos también es interesante el método de producir ordenaciones. En efecto, los coloides y partículas pulverulentas adheridas como pátina a los granos de arena son recogidos después de lavados de la arena por agua destilada y se estudian con el microscopio en frotis o lámina delgada. Así se observan sus elementos y las estructuras de sus flóculos, seguido del análisis químico, lo que facilitará los antecedentes precisos para su identificación. Cuando el análisis microscópico no da resultados positivos, <sup>(54)</sup> con el método de los frotis y láminas delgadas, quedan las tres operaciones posibles que indica Zbyszowski (65), a saber: 1ª un análisis global que permita calcular la composición química virtual -(es de interés el exceso o defecto de alúmina, depósitos alíticos y sialíticos respectivamente)- 2ª análisis térmicos, que proporcionarán una curva correspondiente a las pérdidas de agua por calentamiento, características de las especies minerales (66)



o de sus resolas (67), y 3º estudio por Rayos X.

El método de las ordenaciones es recomendable emplearlo como complementario del de los frotis o mejor como sustituyéndolo pues es técnica mas ventajosa para la observación de unidades submicroscópicas, y quizá para la obtención de resutgenografías (68-69).

/=====/

### REOANISOTROPIA =====

En la primera parte de este estudio hemos considerado la manera de lograr preparados ordenados de arcillas en los que emplear métodos de observación y medida que faciliten su estudio, por lo que todo conducía a lograr exclusivamente depósitos estáticos.

En esta segunda parte estudiaremos las suspensiones de arcilla desde un punto de vista dinámico, ya que los fenómenos que consideraremos se referirán a los procesos de ordenación dinámica ocasionada en el seno del líquido que sirva de medio de dispersión, pues en este líquido es fácil conseguir que el grado de dispersión llegue hasta las unidades micelares mas sencillas ~~XXXXX~~ lo que facilitará al individualizarse las partículas, la movilidad independiente de las mismas sometidas a las fuerzas que se pongan en juego.

Estriamiento y presión..- El grado de dispersión que ofrecen las arcillas la sitúan entre los materiales que en forma seca son pulverulentos, constituyendo un aerosol.

Las características que presentan los materiales que son pulverulentos se refieren, entre otras, a posible resbalamiento de unas partículas sobre otras, habiéndose determinado medidas correspondientes de lo que se denomina ángulo de declive (Boschunwipiel) ( 70 ). Una muestra de arcilla secada no es otra cosa que un sistema sólido más gas, en el que domina el primer componente. Si desequilibramos la relación llegamos a obtener un aerosol, arcilla o polvo de arcilla dispersa en el aire. En el primer sistema como hemos dicho pueden desplazarse las partículas unas respecto a otras y el material presenta propiedades que no son las que se atribuyen y ofrecen de común los cuerpos en estado sólido (adopción de la forma de la vasija, resbalamiento de unas partes sobre otras en grado que lo ofrecen los

cuerpos pulverulentos y que no se presenta en el estado sólido ideal, pues aunque en los componentes cristalizados de las rocas y en los metales puedan observarse deformaciones plásticas, fenómenos de cambio de forma sin manifestación de fracturas aparentes ni visibles, debido a los movimientos intergranulares y recristalización, las fuerzas que han de ponerse en juego para determinar el movimiento intergranular son muy pequeñas. El movimiento, sin embargo, es en todo análogo al de los cuerpos pulverulentos en lo que se refiere a mantenimiento de volumen e independencia de aquel. Cada grano puede moverse y girar relativamente respecto a sus vecinos.

En los diferentes tipos estructurales se consideran dos clases de orden: el autónomo y el accidental. El primero se caracteriza por la repartición de los elementos preferentemente motivados por fuerzas internas al sistema, figurando en este grupo los cristales normales,

líquidos eumorfos. En el segundo grupo está producido por fuerzas externas; así birrefringencia accidental de dichos soles, cristalización del caucho por extensión, tracción etc. ( 57 ).

Esos dos grupos se pueden encontrar referidos en las suspensiones de arcillas sin influjo de fuerzas externas, y en los que resultan de aplicar fuerzas que modifican el estado de tensión y causan la aparición de birrefringencia o fenómenos de elevación de la misma.

La manifestación de resbalamientos y orientaciones se manifiesta mejor en un material pulverulento que en un material de la consistencia de las rocas como es fácil comprender. El influjo de la forma de las partículas, vuelve a ofrecer el primer plano del interés al considerar la movilidad de unas partículas respecto a otras en sus movimientos relativos, ya sea sin fluido líquido interpuesto o con líquidos interpuestos (71). La manifestación del fenómeno reviste diferencias de grado muy notables. En efecto, pues cuando se mezcla una



arcilla con un exceso de agua, la suspensión adquiere fluidez ( 72 ) por el contrario, si pierde gran cantidad de agua la suspensión deja de ser plástica. Ya en la compresibilidad de dos masas, una de arcilla y otra de arena hay diferencia acusada, pues en tanto que la arena está poco estibada se-veja como un montón de balas, las partículas no esféricas de las arcillas se disponen semejaando un castillo de naipes.

En las suspensiones de arcillas se pueden producir los resbalamientos ó deslizamientos de las partículas, como consecuencia de la influencia de determinadas presiones.

Consideremos en primer lugar las fuerzas que actúan en una gota de una suspensión colocada sobre una lámina horizontal de vidrio, recubierta de una ligera o delgada capa de cololita.

La fórmula de equilibrio o ecuación de equilibrio de una superficie elástica es :  $P = p_e + \frac{T}{R} + \frac{T'}{R'}$ , en la que  $P$  representa la presión



interna;  $p_e$  algunas de las presiones externas normales a la superficie;  $R$  y  $R'$  los radios de curvatura en un punto determinado, y  $T$  y  $T'$  las correspondientes tensiones de la envuelta, normales la una a la otra.

La resistencia a la compresión manifestada por la presión hacia afuera de la masa flúida, en nuestro caso la de una gota de arcilla colocada en la lámina de vidrio en las condiciones ya dichas, es una constante  $P$ , y la presión hacia dentro  $T \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$  es también constante; si lo es  $T$  lo será  $\left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$  en toda la superficie considerada, lo que determina el área mínima -forma esférica de la gota-.

Si tratamos de deformar la gota por la sencilla presión ejercida por intermedio de un punzón de madera, por ejemplo, notaremos que, la deformación ocasionada por la fuerza externa a la situación de equilibrio va acompañada de la aparición de una anisotropía o de una elevación de la misma, produciéndose, como si dijéramos una esferita

ocasionada por la presión. A consecuencia de la tensión superficial, la gota de la suspensión está revestida de una película y por efecto de la tensión, el interior de la gota está sometido a una sobretensión denominada presión capilar. En la capa limitante se estira que el líquido tiene ordenadas sus moléculas de manera que presenta alguna característica de los sólidos cristalinos, o al menos, la estructura de la superficie de los líquidos, forma un tránsito entre los líquidos amorfos y los cuerpos sólidos con un determinado orden interior o interno ( 73 ). En la capa o superficie limitante es donde se ejerce la presión externa mediante el punzón, si bien la deformación alcanza a las partículas situadas debajo de dicha capa limitante.

En cuanto cesa la fuerza deformante, el sistema recobra su forma inicial, y la elevación de la anisotropía desaparece. Los fenómenos, tanto de recuperación de la forma como del cese de la elevación de

la anisotropía ofrecen grados diferentes, desde el restablecimiento instantáneo de las condiciones iniciales, hasta la permanencia mas o menos tiempo de la anisotropía ocasionada, lo que dependerá, sin duda, de la plasticidad y elasticidad de la suspensión.,

Estos fenómenos están en íntima dependencia con los fenómenos de reoanisotropía, de los que luego nos ocuparemos detenidamente, pag. 105 y no son por consiguiente mas que una manifestación de fenómenos de ordenación, por influencia de fuerzas mecánicas diferentes de las que ocasionan los fenómenos de reoanisotropía.

Se comprende que la manifestación del fenómeno reseñado, no se logrará para una concentración cualquiera de la suspensión y será mas o menos acusado en relación con la concentración.

El estudio de estas propiedades, y comportamiento de las suspensiones de arcilla, nos ayudarán a fijar los puntos de relación agua/arcilla- para los que la elevación de la anisotropía es duradera

en un cierto intervalo  $\Delta t$  comparado con las relaciones o concentraciones para las que la suspensión ofrece determinada viscosidad, plasticidad, grados de tixotropía etc.

El aspecto de las esferitas determinadas por la presión, mediante el punzón es el mismo que el observado en la aparición de esferitas causadas por otros métodos operatorios, como consecuencia de pertenecer las ordenaciones a un mismo esquema de fenómenos.

Una de las diferencias respecto a los métodos aplicables en el estudio de la birrefringencia en las suspensiones y en las jaleas, es la de que en las primeras no es factible la experimentación de la anisotropía que se podía ocasionar en las últimas por tracción o presión. Aclaremos ahora visto lo anteriormente expuesto, que en el caso de las arcillas se pueden dar los grados intermedios entre las suspensiones diluidas en las que las presiones no causen clara manifestación de la anisotropía y en las de concentración adecuada que se conducen de manera bastante análoga a una jalea en la que poder

ensayar las birrefringencias por presión; la manifestación uniforme del fenómeno permite encuadrarlo en un esquema de explicación única.

Un antecedente sobre la orientación mecánica de las arcillas lo encontramos en el trabajo ya citado de Hénin (17). La técnica que este autor emplea en su experiencia es la siguiente: Una gota de la suspensión es llevada al estado pastoso por desecación gradual; en estas condiciones con un palito de madera, se hace sobre la masa una estria en la que se presenta el fenómeno de la birrefringencia en los bordes de la misma estria trazada.

Creemos del máximo interés el estudio cuantitativo de las relaciones de arcilla al medio para que la estriación sea duradera.

Consideremos en primer lugar alguna de las características de las suspensiones de arcillas, antes de entrar de lleno en el fenómeno de reanisotropía que pertenece a la cinética de las mismas.

La estabilidad de los sistemas de dispersión fina coloidales viene modificada por diversos factores. Entre los factores que aumentan la estabilidad están, la carga de las partículas y la hidratación. La carga eléctrica toma parte como sabemos, en el mantenimiento de las partículas en suspensión dotadas del movimiento browniano que se opone a la fuerza de la gravedad retardando, cuando tenemos, su caída al fondo de los recipientes que contienen la suspensión.

En los sistemas dispersos, manifiesta la materia como es general su tendencia a disminuir la energía superficial, que es grande en aquellos sistemas como resultado de la enorme división conseguida, por un trabajo determinado (pulverización artificial o pulverización natural a lo largo de los procesos de la dinámica de la corteza terrestre en el caso de las arcillas). La disminución de la energía superficial se consigue a veces por cristalización conjunta o por



agregación de las partículas finas en partículas múltiples de aquellas, dando lugar a coagulaciones, floculaciones, enturbiamientos etc.

En páginas anteriores hemos hecho algunas consideraciones sobre el fenómeno de coagulación señalando allí mismo, los grupos que se hacen del mismo según la escuela de Wiegner pag. 18

Ahora bien, cada micrón o ultramicrón de arcilla posee una masa principal en el núcleo, masa que es el soporte del quíslazo especial, es decir, lo que diferencia la arcilla de las suspensiones de oro coloidal, huxus, etc. La orientación cristalina o falta de orientación de los núcleos conduce según el orden a la agregación compacta o a la dispersión interna grande que hemos considerado en las páginas 45

La presencia de valencias no saturadas en los lugares de per-

turbación de la red (metaestructuras) y en la superficie límite, comunica al núcleo cierta capacidad de reacción. Por el núcleo de las partículas son atraídos determinados iones del medio de dispersión a la superficie de las partículas suspendidas. Se forma por tanto, una capa de iones en la proximidad al núcleo que antepone al propio núcleo iónico una carga determinada y definida ya positiva o negativa. La carga del núcleo condiciona por atracción electrostática la carga contraria del agua. Estas cargas forman el enjambre externo en unión mas floja. Ambas capas están presentes en la superficie de las estructuras compactas y en los poros y capilares de las superficies internas. Las tres partes -núcleo, capa interna y enjambre exterior- actúan como un condensador. El potencial podrá representarse en las partículas esféricas por la ecuación: 
$$P = \frac{n e^{-d}}{D r^2}$$
;  $n e^{-}$  = al número de unidades de carga;  $d$  = distancia media de las cargas opuestas de las envoltas;  $D$  = constante



dieléctrica del agua del suelo de la suspensión,  $r$  = radio de las partículas.

La superficie de la partícula atrae moléculas polares de agua ( $H^+OH^-$ ) y forma una envuelta que amplía la distancia  $d$ , por formación de una capa de hidratación, con lo que se aumenta el potencial de la partícula y la afinidad para el medio de dispersión. La hidratación estabiliza, pues, la materia altamente dispersa del suelo. La cubierta de agua o hidratación tendrá gran influencia en el estructura fina y en el desarrollo de superficie de los iones superpuestos. El agua será atraída tanto por la trabazón de la superficie como por los iones allí fijados y sustituidos. Los cambios iónicos y el equipo de cambio que intervienen influyen en la coagulación, dispersión, contenido de agua, plasticidad y en la manifestación de los fenómenos de recanisotropía que es lo que mas nos interesa concretamente en este estudio.



Con los anteriores antecedentes nos será fácil entender la cinemática de los sistemas dispersos que constituyen las suspensiones de arcillas y los fenómenos de reoanisotropía que van emparejados a ciertas manifestaciones cinéticas de las partículas.

Si observamos con el microscopio provisto de condensadores adecuados, o con el ultramicroscopio, un sistema disperso de arcilla con medio de dispersión líquido y no sometido al influjo de campos de fuerzas externas, notaremos que las partículas no están en reposo, sino en movimiento continuo, determinado por las fuerzas electrostáticas, es decir, por la carga de las partículas de la suspensión. Este movimiento browniano perturba por igual toda la masa y no está, por consiguiente, dirigido en direcciones privilegiadas, por lo que no se producen corrientes fluidales que hagan mas ostensible la anisotropía propia de las partículas de arcilla que fuesen birrefringentes.



Consideremos previamente que en tanto que la orientación de las partículas por tracción, solamente se puede estudiar o considerar, en los geles de cierta consistencia, las partículas de los soles se pueden orientar en el curso de una corriente.

La primera observación de fenómenos de anisotropía en flúidos se debe a Maxwell que encontró que el bálsamo de Canadá se hacía birrefringente por una potente agitación mecánica. Las mas antiguas pruebas de medidas se realizaron por Kundt (74). Posteriormente K. Umlauf modificó los métodos operativos (75). El dispositivo para las experiencias consiste en un cilindro macizo que gira dentro de otro hueco; la luz polarizada atraviesa el líquido de abajo a arriba, y un compensador Babinet, un analizador y un prisma de reflexión colocados sobre el cilindro, completaban los dispositivos requeridos para la experiencia y realización de las medidas. El aparato se modificó posteriormente por Freundlich, Stapeffeld, Zocher y Bracedent.



Por diversos investigadores se han utilizado los campos magnéticos (Majorana, Cotton, Mouton y Langevin) y los campos eléctricos fueron empleados por Ker, Freund, Bergholz, Björntahl, entre otros, comprobando que por influjo de los campos, se orientan las partículas y se determina una elevación de la anisotropía, allí donde la orientación es lo suficientemente densa.

Un método de los mas sencillos para estudiar la anisotropía de corriente, anisotropía fluidal, es el debido a Zocher (76). El método operativo consiste -reseñado brevemente-, en colocar 20 c.c. del sol en un cilindro con fondo plano, isotropo y sin anomalías ópticas. El cilindro se pone en rotación, observándose en dirección paralela a su eje con luz polarizada. Utilizaba como polarizador un espejo y como analizador un nicol ordinario. En tanto que antes de la rotación el campo permanece obscuro, después de la rotación se ilumina el líquido en cuatro cuadrantes, entre los que queda una cruz



negra (denominada Wirbelkreuz, cross a isocline), que recuerda la cruz de las figuras axiales, pero que no ha de confundirse con ellas, ya que no se realiza en este caso observación conoscópica. La citada cruz es preferible compararla a una esferita análoga a las reseñadas anteriormente, pag. 57. Con una velocidad grande de rotación pueden presentarse hasta anillos de interferencia con órdenes crecientes hasta el exterior correspondientes a velocidades mayores de las capas. La sensibilidad de este método de Zocher es grande, pues fácilmente se consigue una ordenación relativamente perfecta de partículas en espesas capas. Con este método se ha llegado a apreciar en la benzopurpurina, pentóxido de vanadio y azul de metileno, la anisotropía en concentraciones de 0,05 mg. en litro.

Al estudio de la anisotropía y birrefringencia de las arcillas se ha dedicado Marshall (77), los dispositivos propuestos son variados (78).



Parte experimental.-

En cualquiera de los métodos reseñados se determina la movilidad de las partículas por fuerzas mecánicas, magnéticas y eléctricas, lo que en este último caso se explica fácilmente recordando la constitución esquemática de la partícula de arcilla. Los fenómenos se presentan mas acusados por ordenación paralela de las partículas anisótropas, no esféricas.

Nosotros hemos pensado utilizar la gran superficie que nos ofrece el material pulverulento de las arcillas para lograr la movilidad de las partículas poniendo en juego las fuerzas de tensión superficial que en las suspensiones se manifestarán de manera ostensible. La técnica que luego describiremos es muy sencilla, así como el material requerido. Los resultados son perfectos en lo que se refiere a orientación, ordenación, movilidad y los datos que se pueden conseguir respecto al signo de la anisotropía fluidal son muy



facilmente observables.

El fenómeno que denominamos reoanisotropía ha sido estudiado por nosotros en el mismo material -suspensiones de arcillas españolas-, que hemos empleado para el estudio de las preparaciones de arcillas ordenadas.

Para la producción de los fenómenos de reoanisotropía hemos operado de la manera siguiente: Se prepara una suspensión de arcilla en agua, ya sea arcilla natural ya arcilla dializada o las fracciones de arcilla resultantes de la centrifugación de la suspensión inicial.

Las concentraciones de las suspensiones con las que hemos operado y para las que el fenómeno es perfecto, son : 2,47%, para arcilla 118 y 2,10%, para bentonita M. dializada.

Se coloca una gota de la suspensión sobre un porta-objetos corrien-



te perfectamente limpio; el mero contacto con el cuerpo sólido, será equivalente a una reducción de la tensión superficial de la gota. A la gota de la suspensión se le agrega ahora una gotita de un líquido, por ejemplo, alcohol etílico, alcohol amílico, que disminuyen la tensión superficial del agua, medio de la suspensión. Por efecto de la agregación del nuevo líquido, la estabilidad estática del sistema se rompe, ocasionándose unas tensiones que mueven las partículas en ráfagas que son fácilmente observables a simple vista y que muestran una elevada birrefringencia observadas con el microscopio e-de polarización. Con muy pocos aumentos puede seguirse el fenómeno fig. 8, viéndose que en algunos campos o regiones de la preparación han sido creados unos estados de tensiones que recuerdan a las provocadas en los geles, sobre los que ejerciéseros ciertas tracciones, estiramientos, o compresiones simultáneamente, que



producirían unas ordenaciones de las moléculas, resultantes del influjo de las fuerzas actuantes.

Empleando el alcohol amílico, no es raro observar las burbujas que se dilatan, en cuyos bordes se muestran unas corrientes entre las que se perciben las cruces negras (Wirbelkrenz o cruces de isoclínicas), coincidiendo con las direcciones de vibración de los nichbles.

En el borde de las burbujas, donde se manifiesta la cruz negra, las dos direcciones que forman ángulo de  $45^\circ$  con los planos de vibración del polarizador y analizador, se colorean en azul y amarillo, según qué coincidan en dirección con los índices  $n_o$  y  $n_e$  de la cuña de yeso rojo de primer orden interpuesta.

En aquellas corrientes y en las ráfagas de igual dirección que las anteriores se estudia el signo de la reoanisotropía que es el consignado en el cuadro siguiente, donde se ve la coincidencia con



los signos observados en la manifestación de otros fenómenos, para las diversas arcillas ensayadas.

| <u>Arcilla</u> | <u>Tabla 5.-</u>                   |                                     |
|----------------|------------------------------------|-------------------------------------|
|                | <u>Signo del<br/>alargamiento.</u> | <u>Signo del<br/>reanisotropía.</u> |
| nº 102         | positivo                           | positivo.                           |
| " 118          | "                                  | "                                   |
| " 205          | "                                  | "                                   |
| " 355          | "                                  | "                                   |
| Bentonita M.   | "                                  | "                                   |
| Bentonita W.   | "                                  | "                                   |

Esta manera sumamente sencilla de poder estudiar la anisotropía de corriente o fluidal, economiza todo el dispositivo de Kundt-Seigner y nos pone en presencia de un fenómeno que tal vez guarde gran analogía con la movilización de suspensiones protoplásmicas o dispersiones ectoplásmicas, fenómenos para cuya explicación se

ha recurrido a fuerzas de tensión superficial ( 79 ).

El método operatorio no aseguramos que sea de empleo general, ya que se presentarán numerosas limitaciones para que el fenómeno sea perceptible, limitaciones determinadas por el tamaño de las partículas, forma de las mismas, etc, pero en el caso de las arcillas de partículas de dimensiones menores de  $1_{\mu}$  reviste indudablemente interés y evita el empleo en parte, de métodos mas costosos que a la par requieren cantidades mayores de arcilla, consumo de energía y dispositivos "ad hoc" de los que no siempre se dispone en un laboratorio. Para nuestros ensayos son suficientes el microscopio polarizante y los líquidos de diferente tensión que el agua. La manifestación del fenómeno se logra de análoga manera con el empleo de uno cualquiera de los líquidos que disminuyen la tensión.

En la tabla nº 6 ) se dan los valores de tensión superficial que corresponden al agua en la que se han disuelto determinadas sustancias.

Tabla 6.-

| <u>Substancia.</u>     | <u>Dinas/cor.</u> |
|------------------------|-------------------|
| Agua pura              | 73.0              |
| Alcohol metílico 1%    | 70.2              |
| Ácido acético 1%       | 68.6              |
| Alcohol etílico 1%     | 68.1              |
| Alcohol isobutílico 1% | 64.9              |
| Alcohol amílico 1%     | 64.1              |
| Saponina 0.1%          | 38.0              |
| Oleato sódico 0.1%     | 42.2              |

Como hemos dicho anteriormente, pag. 105 la movilidad de las partículas de arcilla suspendidas en agua, las provocamos nosotros poniendo en juego la disminución de la tensión superficial, es decir, como un caso de fenómenos de superficie.

El esquema de explicación es el mismo que el que se da para el clásico experimento de la movilidad de un trocito de alcanfor colocado en agua pura y quizás análogo en sus causas a las modificaciones que se manifiestan en la superficie del mercurio en contacto con medios diversos ( 80 ). A este género de procesos se refieren o pertenecen, igualmente, los movimientos que se producen en las gotas de mercurio sumergidas en soluciones ácidas con algo de dicromato potásico ( 81 ), o las pulsaciones rítmicas de dicho metal descritas e interpretadas por Wilh. Oswald, Freundlich, Jellinek ( 82 )

En efecto, de la misma manera que el trocito de alcanfor se des-  
plaza con rápido movimiento sobre la superficie del líquido, debido



a que al disolverse se rebaja la tensión superficial, sin que la disolución sea uniforme en todo el contorno del trozo, por lo que es solicitado a moverse en la dirección en que la tensión superficial es mayor ~~XXXXXX~~, de análoga manera, al agregar a la suspensión de la arcilla que estudiamos una gota del líquido de menor tensión superficial, por ejemplo, una gota de alcohol amílico, étilico, etc., en el contacto del alcohol con la suspensión se rebaja la tensión superficial del medio de la suspensión y se forman las burbujas, filamentos y películas de alcohol en el agua que por influjo de la presión capilar van creciendo progresivamente hasta romperse.

Muchos de los fenómenos que se perciben en las manifestaciones de la cinemática del sistema coloidal de la suspensión de la arcilla, quedan enmarcados como modelos experimentales, fácilmente reproducibles, de la teoría de la presión capilar, con la manifestación de

las dilataciones y estrechamientos que se presentan por modificación de los radios de curvatura.

Sabemos que descomponiendo la curvatura de un elemento de superficie en dos componentes normales una a la otra y de radios  $R_1$  y  $R_2$  se tiene para la presión capilar:  $P = T \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ . Si consideramos un cilindro, hebra, hilo, tubo en el que  $R_2 = \infty$ ,  $P = \frac{T}{R_1}$ , que presenten estrechamientos o dilataciones, a radios  $R_1$  y  $R_2$  experimentan las variaciones consiguientes y para el supuesto de un estrechamiento  $R_1$  y  $R_2$  son menores que  $R_1 = \infty$  respectivamente, luego el valor de  $P$  sería mayor que para el cilindro no deformado. Para el supuesto contrario de una dilación del tubo, el radio  $R_1$  es mayor que antes de la deformación, el  $R_2$  es negativo y la presión capilar correspondiente como se deduce de la fórmula es mas pequeña. A consecuencia de la diferencia de presiones, una ampliación del

radio succiona líquido y las hebras o tubos llegarán a ser cada vez mayores, mientras que inversamente, en los estrechamientos el líquido es comprimido y se estrecha cada vez mas hasta romperse.

En el caso de las suspensiones de arcilla estudiadas, la adición del alcohol amílico, etílico, etc, disminuye la tensión superficial en la proximidad de la gota agregada y las burbujas de alcohol en agua, serán territorios con menor tensión, es decir, como dilataciones que crecen hasta romperse; en otros puntos el fenómeno entre el agua y el alcohol tendrá las características contrarias conduciendo los fenómenos en total, a la movilidad del sistema formada por la suspensión.

La adición de un líquido como el alcohol amílico a una suspensión de arcilla en agua, ocasiona por su escasa miscibilidad con la misma, la formación de un conjunto de burbujas en contacto mutuo que nos pone ante la vista las estructuras que Manegold denomi-

na espuma en esferas y espuma en panal cuando las esferas se comprimen mutuamente.

En la fig. 8 representamos esquemáticamente el aspecto que nos ofrece una gota de una suspensión de 2,47% de arcilla 118 de una fracción centrifugada durante cinco minutos a 3500 Rev/ min. La superficie superior de la gota se ha puesto en contacto con una gotita de alcohol amílico sostenida en el extremo de un fino estirón de una varilla de vidrio.

La observación corresponde a nicóles cruzados. El mismo aspecto se muestra al operar con una suspensión de bentonita M. al 2,10%, procedente de una fracción centrifugada a 3500 Rev y dializada min. posteriormente.

Las suspensiones de Bentonita M. natural ofrecen dificultades en la manifestación del fenómeno que, creemos, dimana de no predominar las partículas filiformes o lamelares, lo que armoniza con



las observaciones restantes que señalan dificultad de lograr por evaporación ordenaciones y ser poco acusados los brillos sedosos de la suspensión mediante sencilla agitación.

La arcilla 118 centrifugada a 3.500 Rev/min. durante cinco minutos nos proporciona por desecación a 110° C. el material que utilizamos para preparar las suspensiones de las concentraciones que se mencionan a continuación: Con un 0,25% son demasiado diluidas para producir birrefringencia por puncción o suave presión; la reoanisotropía no es perceptible con la claridad de los estados típicos de tensión que hemos representado en la gráfica; la concentración 2,40% muestra el fenómeno en sus líneas perfectas; análogamente se produce para concentraciones crecientes hasta 7,00% que corresponden a suspensiones que fluyen fácilmente y presentan por reposo tiempo de rigidez muy grande. Por suaves percusiones con puncción aparecen los estados de tensión con la elevación de la birrefrin-

genia caracterizada por la cruz de isoclinas.

Para concentraciones superiores investigadas, correspondientes a los porcentajes 10,5%, -13,0% la manifestación de la reanisotropía por descenso de la tensión superficial del medio reviste las formas típicas, y la percusión y estricción elevan la birrefringencia, que permanece durante un tiempo pequeño.

La orientación no momentánea sino con alguna duración corresponde igualmente a concentración de 15,5%. La reanisotropía por disminución de tensión superficial puede manifestarse todavía a esta concentración.

Un punto interesante le ofrece la concentración del 22,9% a la que corresponde el tiempo de rigidez por reposo de un minuto ( ver pag.146). En estas condiciones no hemos percibido con claridad el fenómeno en su forma típica,

En la misma arcilla, sin manipulaciones, previas, reviste el fe-

nómeno los mismos caracteres para la concentración 25% aproximadamente .

En el proceso del ensayo, la superficie de contacto aire - suspensión de arcilla, se conduce como una membrana elástica, ~~una~~ por ejemplo, para las concentraciones reseñadas del 7%, etc., y se muestra en los aspectos ópticos de manera análoga a como lo haría una película humedecida de celofán sometida a suave percusión.

Ahora bien, a medida que progresa la desecación sobre la lámina soporte de la gota (temperatura 20°-25°) el efecto de la adición del alcohol o líquido tensioactivo va pasando por las modalidades del aumento consiguiente de concentración y viscosidad como se manifiesta por la menor movilidad de las partículas.

Se han estudiado (83-84) las relaciones  $\frac{\eta}{\eta_0}$  para las suspensiones de diversos sólidos, en la que  $\eta$  es la viscosidad de la suspensión de partículas finamente divididas en un líquido de viscosidad  $\eta_0$  .

Aquella relación es variable con  $\eta$ , siendo pequeña para líquidos de pequeña viscosidad. La explicación breve es que, las partículas del sólido se orientan en un líquido no viscoso mucho mas vivazmente al fluir.

La fluidez -valor recíproco de la viscosidad-, mide la tendencia a fluir. Ciertos estados empiezan a fluir por influjo de pequeños esfuerzos, por ejemplo, los que se derivan de su propio peso; otros, requieren que se les aplique una determinada presión externa para que empiecen a fluir. Las sustancias que presentan tal estado se denominan plásticas.

La dependencia y relaciones entre las manifestaciones de las corrientes y aparición de las estructuras fluidales con la viscosidad de la suspensión, son claras y se precisan en la relación agua/ar-cilla, necesaria, para que la adición de gotas de líquido de menor tensión ocasione el movimiento. Con viscosidad creciente, es decir, con resistencia creciente a fluir, pueden no manifestarse los fenóme



nos que estudiamos puesto que, se sabe que la viscosidad del medio contribuye a frenar los movimientos, y determina la amplitud de los mismos para una partícula de tamaño dado. Así, por ejemplo, en la glicerina con viscosidad 800 veces mayor que el agua, no se mueven las partículas de  $1\mu$  a  $2\mu$ .

Es sorprendente el aumento de la viscosidad de alcohol etílico por adición de pequeñas cantidades de agua. Así, 0,6% de agua duplican la viscosidad (85 ). Con creciente adición de agua, aumenta la viscosidad mucho menos. El incremento de viscosidad en el alcohol etílico al mezclarlo con el agua alcanza el máximo en la proximidad del 45% de peso en alcohol etílico.

Medidas de viscosidad rotatoria en bentonita Wyoming, en bentonita italiana (de Ponsa) y bentonita alemana activada (Glisenheik) empleando como líquido de suspensión ciclohexanol, comprueba la desviación de la suspensión respecto a la ley de Hagen-Poiseuille que-

sds atribuible a solvatación por formación de estructuras en la suspensión ( 86 ).

La aparición del fenómeno típico de reanistropía, tiene importancia al comparar los estados de tensión ocasionados en la suspensión con los estados de tensión y ordenaciones propias de otros modelos. Fig. 9

Así no es difícil reproducir en las suspensiones de determinadas concentraciones estados de tensión que nos ofrecen aspectos idénticos a la luz polarizada como los que nos muestran los líquidos cristalinos y los estados de tensión que ocasionan la penetración del agua en granos de Xonjá.

Es de interés, por lo tanto, estudiar las series de estados que ofrece una arcilla desde que constituye un aerosol, un sistema pulverulento, una masa pastosa plástica, una masa fluída en grado cada vez creciente con la cantidad de agua. En cada uno de estos estados, las arcillas muestran unas características, entre las que descone-

llan, para nosotros, las que dan ciertas semejanzas a las suspensiones con los estados de transición a estados mesomorfos en lo referente a los aspectos ópticos de sus ordenaciones.

Tenemos pues, en las suspensiones de arcillas, una serie de grados, desde las concentradas a las diluidas, que nos ofrecen tránsitos entre la ordenación próxima y la remota.

En las suspensiones de arcillas de cierta concentración, se presupone la ligadura íntima de las partículas orientadas del líquido, a las partículas del sólido, y en conjunto presentarán el aspecto de una ordenación análoga, en algunos caracteres, a la de los estados de transición o intermedios (mesomorfos). A medida que crece la cantidad de agua interpuesta, los territorios de partículas sólidas, con las envueltas líquidas orientadas a su alrededor, se asemejan a la ordenación parecida a la de tipo de ordenación lejana, que se acentúa en las ordenaciones provocadas u ocasionadas por

cualquiera de los métodos operatorios que conduzcan a una ordenación. Las semejanzas que con otros casos de disposición ordenada creemos se presentan, nos proporcionan los puntos de vista para la interpretación de estos fenómenos. Los estados de tensión creados en las suspensiones de arcilla, por intermedio de la disminución de tensión superficial, son análogos a los que se manifiestan en los granos de konjakú-hidrato de carbono de reserva en los rizomas de *Amorphophalus Konjak*- cuando se observan imbibidos en agua. Por penetración de la rista, los granos se hinchan o entumescen, mostrándose una típica estructura esferulítica, es decir, una esferulita positiva.

A medida que transcurre el tiempo, el proceso de penetración de agua con el consiguiente hinchamiento, va desvaneciendo el fenómeno y la cruz desaparece, a medida que el hinchamiento indefinido conduce a una disolución. La interpretación que se da (40) es que las cadenas de manosa, análogas a cadenas de glucosa,



están unidas en haces sin ninguna ordenación en los granos, por lo que no dan una imagen regular incluidos en líquidos no hidrófilos. Tan pronto como el agua penetra, las cadenas son hidratadas, y se hacen movibles unas frente a otras y se disponen radialmente en el grano, originándose la esferulita. El fenómeno guarda relación de semejanza con el de las figuras de mielina, con la diferencia de que la hidratación no se limita como allí a un solo polo de las moléculas, sino que comprende el total de la molécula de manán, y se prolonga el fenómeno hasta la individualización de las moléculas al entrar en solución.

Se comprende que solamente las sustancias que poseen moléculas de forma alargada o en cadena, puedan presentar las esferulitas, pues con moléculas isodiamétricas no queda ningún principio de ordenación cuando son movibles unas respecto a otras.

De manera análoga a las moléculas alargadas o filiformes, pue-

den presentar aquellos agregados, las partículas coloidales filiformes de los fluidos anisótropos, por ejemplo los soles de benzo-  
purpurina ( 87 ).

La óptica de los estados mesomorfos, es comparable a la de los cristales sólidos. Ahora bien, puesto que las moléculas dentro del haz son paralelas y movibles, pueden girar unas respecto a las otras perpendicularmente a la dirección de orientación y no hay un orden definido, siendo todas las direcciones perpendiculares a aquel eje y equivalentes. Esto lleva aparejado, que los mesomorfos en general son ópticamente uniaxiales y que normalmente no se presentan isotropos ni biaxiales. Según que el índice de refracción, -paralelo al eje de orientación- sea mayor o menor que el perpendicular, el estado mesomorfo será considerado como ópticamente positivo o negativo.

En el siguiente esquema simplificando de otro de Barker ( 88 ) se resumen los estados:

Cristal  $\leftrightarrow$  Sméctico  $\leftrightarrow$  ~~Nemático~~ <sup>mesomorfos.</sup>  $\leftrightarrow$  Amorfo (Líquidos, vidrios)  $\leftrightarrow$  vapor.

En el trabajo de Huttig ( 89 ) se recogen en un cuadro mas completo, los estados de agregación, que tiene como parámetros característicos, la movilidad, el grado de ordenación y la dispersión. La movilidad sería cero para el estado rígido ideal y valdría la unidad para el líquido ideal.

Para Ostwald ( 90 ) son Stasen los diferentes tipos estructurales límites, y reserva para los estados de transición, ordenaciones de transición, la denominación de Metastasen.

Los estados de tensión creados en las arcillas en el fenómeno de reoanisotropía quizás puedan considerarse entre ellos.

De la consideración de los fenómenos reseñados, deducimos la gran importancia que ha de concederse a los fenómenos en los que participa la tensión superficial, dentro de los sistemas de las clases de dispersión fina y coloidal, que ofrecen una gran superfi-

cie externa y, aun a veces también, una gran superficie interna. Aunque la heterogeneidad sea una peculiaridad de los sistemas coloidales que los distingue de las soluciones ~~XXXXXX~~ la diferencia viene acentuada por la superficie específica de la fase dispersa, que es mucho mayor en los sistemas coloidales. La superficie específica, es el resultado de la división de la superficie de la fase dispersa por el volumen; aumentará, pues, a medida que aumente la dispersión y disminuya consiguientemente el tamaño de las partículas (91). Así por ejemplo en el agua, si identificamos la energía de volumen con el calor de evaporización, la energía de 1 c.c. de agua es:  $E_v = 533$  calorías o  $2,25 \cdot 10^{10}$  Erg., si este volumen forma un cubo de 1 cm. de arista resulta para la energía de superficie  $E_0 = 437$  Erg. y para  $E_0/E_v = 1,95 \cdot 10^{-8}$ . La energía  $E_0$  es insignificante respecto a  $E_v$ .

Si suponemos deformado el cubo en discos circulares, de espesor



$d$  o deformados en un hilo cilíndrico de  $d$  cm. de espesor o dividiendo el cubo en otro mas pequeño de  $d$  cm. de arista tendremos para la energía superficial del cubo de agua, después de despreciar términos insignificantes:

$$(E_0)_{\text{Lamelar}} = 2/d \text{ } \sigma \text{ Erg.}$$

$$(E_0)_{\text{Fibrilar}} = 4/d \text{ } \sigma \text{ "}$$

$$(E_0)_{\text{Corpuscular}} = 6/d \text{ } \sigma \text{ "}$$

Estos valores calculados para dimensiones coloidales, indican que no es despreciable la energía superficial respecto a la energía de volumen.

La energía superficial, aumenta proporcionalmente a la superficie y justifica la frase de Graham: "Los coloides poseen energía, siendo ésta probablemente el principal origen de las fuerzas que se manifiestan en los fenómenos vitales".

Ahora bien, ha de tenerse muy en cuenta que las teorías, consi-

deraciones y medidas, etc., referentes a las tensiones superficiales, energía superficial, sentadas y desarrolladas por Laplace, Gauss, Clark Maxwell y Tait entre otros, se refieren a territorios macroscópicos y falta número suficientemente grande de trabajos para la interpretación en todos sus pormenores en el campo de lo submicroscópico, que es lo que constituye muchas veces parte de los sistemas coloidales.

En el estado líquido es donde se ha desarrollado la teoría de la tensión superficial y estudiado ampliamente. Respecto al estado sólido J.H. Gibbs fué el primero que ya en 1878, expuso una teoría termodinámica sobre la tensión superficial de los sólidos, análoga a la de las materias flúidas. Ahora bien, mientras para las últimas cabe una representación molecular adecuada y también medidas experimentales, de la tensión superficial, por muy diversos métodos, faltan estas para los cuerpos sólidos. Gibbs consideraba no estric-

talemente válida la concepción general de la tensión superficial para los cristales, ya que hay una diferencia esencial entre la tensión superficial de los fluidos que origina la forma esférica y la tensión de los cristales con sus caras planas, aristas y vértices ( 92 ).

Los fenómenos estudiados por nosotros y que ofrecen una observación tan sencilla, pertenecen al capítulo de fenómenos muy complejos en sus detalles y en los que falta mucho por interpretar todavía. Para comprenderlo, basta no pasar por alto el hecho de que en las suspensiones de arcilla estudiadas por nosotros, como en el caso de la heterogeneidad de las emulsiones celulares, los fenómenos de tensión no están limitados a las superficies externas, ya que entre las partículas y el medio, tenemos una multitud de superficies internas, es decir, numerosos contactos interfaciales. Pensemos que el agua, por ejemplo, ligada a las partículas de arcilla

compone quizá, una capa de moléculas complejas colocadas unas al lado de otras, de manera ordenada y uniforme. No consiste pues el estado ligado según Rayleigh e Irving Langmuir, en una mera superficie de unión entre los dos componentes, sólido y líquido del sistema, sino en una capa de unión que es ella misma un tercer constituyente en cuya creación ha participado en parte, la energía superficial.

#### Fenómenos de flotación.

Durante el estudio de <sup>la</sup> reoanisotropía, hemos observado con claridad, cuando las arcillas reunían determinadas características, que la adición del líquido que ocasionaba o causaba la movilidad de las partículas, daba igualmente ocasión a la acumulación en la superficie, de componentes sólidos de la suspensión, de comportamiento,

por lo tanto diferente del resto del que al mismo tiempo difería a veces, por la distinta colocación de las partículas, aunque éste no fuese siempre el caso, pero sí, en el que mas fácilmente se patentizaba el fenómeno. El fenómeno no es otra cosa que la manifestación de uno de flotación.

En un sistema de dos componentes, un cambio de concentración en la superficie, va acompañado necesariamente de una modificación de la tensión superficial ( 93 ). La tensión superficial del líquido es influida considerablemente por la presencia de substancia extrañas, bastando impurezas en pequeña dosis, para que se modifique mucho dicha magnitud, y recíprocamente.

Gibbs en 1877 logró, mediante consideraciones termodinámicas, establecer la ecuación que liga la tensión superficial con la cantidad de materia absorbida. La ecuación es la siguiente:  $\sigma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$



en la que  $\sigma$  representa la tensión superficial;  $n$ , el número de moles que emigran de la disolución, al formarse la unidad de superficie;  $c$ , la concentración molar;  $R$ , la constante de los gases perfectos referidos al mol, y  $T$ , la temperatura.

Resumamos: todo lo que disminuye la tensión superficial, tiende a concentrarse en la superficie de una disolución, entendiéndose por absorción, la tendencia de iones, moléculas o de simples agregados, como partículas coloidales, a concentrarse en la interfase ~~XXXXXX~~.

La concentración se debe en todos los casos a la fuerza mecánica de la tensión superficial. La movilidad térmica, por ejemplo, puede llevar las moléculas tensioactivas a la superficie, y, entonces, queda restringido su movimiento, porque su alejamiento de allí supondría un aumento de la energía libre, requiriendo la realización de un trabajo. Así pues, las moléculas o partículas acumuladas, pueden ser sustituidas por otras de la misma clase, y el efec-

to producido es la concentración en la superficie.

Téngase en cuenta, que en los líquidos la superficie difiere esencialmente, como hemos tenido repetidamente la ocasión de decir, del resto de la masa del líquido en que las moléculas de la superficie están ordenadas de una manera determinada y orientadas en una dirección particular, mientras que las moléculas de la masa líquida están aparentemente distribuidas al azar. De ordinario, la concentración de las moléculas por unidad de área, en la capa superficial, es mayor que la que presenta el mismo volumen del líquido dentro de la masa.

En el cuadro siguiente reunimos las arcillas que ofrecen flotación y los números obtenidos en los análisis para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 7.-

-136-

| <u>Arcillas.</u> | <u>Flotación.</u> | <u>Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> %.</u> |
|------------------|-------------------|----------------------------------------|
| nº 102           | Acusada           | 11,51                                  |
| " 118            | "                 | 2,30                                   |
| " 205            | "                 | 2,57                                   |
| " 355            | "                 | 12,57                                  |
| Bentonita M.     | "                 | 0,91                                   |

También se estudió la muestra del suelo 118, bentonita M. y otra de bentonita W. Para las primeras, el fenómeno era muy acusado; para la tercera, han de realizarse nuevas pruebas, puesto que, el color no diferente de los componentes hace menos clara su manifestación.

La manera de operar para la comprobación del fenómeno es la referida, que se reduce a colocar una muestra de la suspensión en un vidrio de reloj, a una gota, en lámina de vidrio y agregar unas gotas

de líquido, de tensión superficial diferente, por ejemplo, alcohol anílico, manifestándose la movilidad de la partícula de la suspensión, la aparición de una película en la superficie, cuyo color o aspecto es diferente del color o aspecto de la suspensión inicial y desde luego, de la parte inferior, no superficial, de la suspensión con la que se opera.

Veamos lo que respecto a los métodos de flotación, como separación de minerales, expone Palmelos ( 94 ):-Tres hechos fundamentales sirven de base al método de flotación:

Primero. La adsorción selectiva de un aceite graso por parte de las partículas dispersas en el agua.

Segundo. La suspensión o disolución coloidal (dependiente de las dimensiones del grano en el seno del líquido; y

Tercero. La adsorción por parte de la superficie de las gotitas de aceite que engloban las partículas del mineral.

Jizeno ( 95 ) ha propugnado la importancia que para la industria nacional, tendrían los métodos de flotación convenientemente estudiados para sustituir el empirismo que hoy sigue de guía.

Las consideraciones que hacen dichos autores tienen aplicación al campo de las suspensiones coloidales de arcilla y puede pensarse en que es factible recurrir a fenómenos de flotación, para separar componentes coloidales de comportamiento diferente respecto a los fenómenos en que juega papel, la tensión superficial.



### Reoanisotropía y Tixotropía.

Son innegables las relaciones entre la manifestación de los fenómenos de reoanisotropía, tixotropía, plasticidad, etc. Todas estas propiedades están influidas por la forma, tamaño de las partículas, capacidad para ligar agua las partículas coloidales de los sistemas. Así, por ejemplo, la tixotropía implica, que el conjunto de partículas, incluya gran cantidad de líquido, es decir, que precisa ser un sistema con empaquetamiento del grupo de los abiertos. Ese empaquetamiento, ya vimos pag. 45, que llevaba emparejadas otras propiedades en relación con la plasticidad, volumen de sedimentación, etc. Quizá se pueda establecer que la manifestación en forma típica de la reoanisotropía, guarde la siguiente relación

con el empaquetamiento y forma de las partículas:

| <u>Reanisotropía.</u> | <u>Forma de partículas.</u>   | <u>Empaquetamiento</u> |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------|
| Ostensible.           | Filiformes y<br>lameliformes. | Abierto.               |
| No ostensible.        | Redondeadas.                  | Cerrado.               |

Las partículas marcadamente anisodiamétricas y preferentemente planas, por ejemplo, las que ofrecen las micas, grafito, montmorillonita, etc., dan siempre pastas tixótropas si bien en grado diferente. En cambio, las partículas de las sustancias o materiales que son muy duros (diamante, cuarzo, corindón, etc.), son fuertemente independientes y por esto dan sistemas con empaquetamiento cerrado ( 96 ).

Del conocimiento y características que nos habrán mostrado las arcillas estudiadas, era de suponer que se mostrarían tixótropas. Las diversas manipulaciones en el transcurso del trabajo nos aseguraron este carácter. En ellas nos interesa también determinar para que re-

laciones agua/arcilla se empezaba a hacer perceptible el fenómeno con características precisas y en dependencia con la tixotropía.

Consideremos algunos tipos de  $H_2O$ , que de una u otra manera están unidos a las partículas de arcilla, tenemos: a, agua ligada, retenida y movida por fuerzas de superficie; b, agua libre (líquida) que se moviliza bajo la influencia de la gravitación (97-98). De la cantidad de esta 2ª, dependerá la facilidad de manifestarse de la reoanisotropía, pues creemos que es en ella donde se localizan el todo que compone el  $H_2O$  químicamente unido a las partículas (engere Hidratación) y una parte de la ligada físicamente (weitere Hidratación de Ulich)(99).

En el caso de las suspensiones de arcillas, las cantidades de agua libre y ligada, estarán de preferencia en relación con las propiedades físico-químicas del coloide. Tienen gran interés, además de la carga eléctrica, el enjambre de iones que rodean a la partícula coloidal.

Cuando los iones están fuertemente disociados, aunque ligados electrostáticamente a las partículas coloidales, habrá mayor cantidad de agua ligada, que cuando los iones estén poco disociados.

El agua ligada físicamente corresponde en parte a una unión adsorvida de moléculas de agua por fuerzas de superficie, como ocurre en todos los cuerpos que tienen la propiedad de formar una película de agua higroscópica en cuanto se les pone en contacto con agua o aire húmedo. Los cationes positivos adsorvidos por las partículas de arcillas, son capaces de ligar también los dipolos de agua estática según la cuantía de su carga y su radio iónico.

Buzágh ( 100 ) ha establecido un paralelismo entre tixotropía y birrefringencia fluidal y en el resumen de su trabajo, establece la conclusión de que, para bentonitas liberadas de la parte groseramente dispersa, se pueden dividir en dos porciones por peptización con agua. La parte mas facilmente peptizable contiene menor cantidad de alcalino-térreos que la parte mas difficilmente peptizable; las dos porciones se diferencian también por el signo de la birre-

fringencia fluidal de las suspensiones. La pobre en álcalis, es positiva, y la otra es negativa.

En el trabajo de H. Freundlich, (101) considera también la birrefringencia fluidal y consigna que en una suspensión de un gramo de bentonita en 7cc<sup>3</sup>. de agua, la observación ultramicroscópica muestra partículas cuyas dimensiones pueden estimarse de 0,01 a 1  $\mu$ .

En la gacha o pasta sólida se estima que se presentan  $4,7 \times 10^8$  moléculas de agua y la distancia de las partículas en la pasta sólida se evalúa aproximadamente igual a 100-120  $\mu$  suponiendo en primera hipótesis, que todas las partículas participan por igual en la solidificación del sol, en una pasta tixótropa. Según la teoría de Van der Waals desarrollada por London, las fuerzas atractivas entre dos moléculas decrecen con la distancia en proporción a  $(\frac{1}{r})^6$ , siendo  $r$  la distancia mutua.

Un característico punto de aquella teoría es, que <sup>esas</sup> las fuerzas



tienen un comportamiento aditivo, es decir, es posible extender la teoría a la atracción entre partículas largas que contienen un gran número de moléculas, aunque quizá sea solo permisible aplicar este método para pastas tixotrópicas que contienen partículas semejantes a las de arcillas, bentoníticas, etc.

Los fenómenos de tixotropía y birrefringencia fluidal no están tan íntimamente ligados, que la presencia de uno, presuponga la aparición del otro. La birrefringencia exige en general, la anisotropía de las partículas, condición que no es exigible para las propiedades tixotrópicas.

Se señala la influencia que la adición del electrólito ejerce, sobre la doble refracción, lo que explica de la manera siguiente: el sol inicial es solo debilmente birrefringente a causa de que las partículas son muy pequeñas, y su movimiento browniano, tiene

una influencia perjudicial para la orientación; por adición del electrolito la esfera de acción de las fuerzas repelentes se reduce y la atracción se hace mas acentuada.

La acentuación de la birrefringencia se puede producir eliminando el efecto no orientador del movimiento browniano y sustituyéndolo por el ordenado que crean las fuerzas de tensión.

El límite del tamaño que señala para que se muestre la tixotropía, es de  $1\mu$  o mas pequeño; cuando la mayor parte de las partículas tienen tamaños de  $10\mu$  o mas no se presenta la tixotropía. La dependencia con el tamaño se ha comprobado igualmente para mica y caolinita, aumentando la tixotropía con la disminución del radio de las partículas.

En la columna de la tabla siguiente encabezada con T, figura la relación peso de agua/peso de arcilla, para la que se logra

en un tiempo mínimo de un minuto la rigidez, después de la agitación o batido. La sección del tubo de experiencia era de 1,4 cm. de diámetro interior. Los <sup>valores</sup> ~~tubos~~ son relativos ya que para referirlos a los valores  $T = V_1/v_s$  de rigidez en un minuto, establecidos por Winkler (102-103-104), había que multiplicar por la densidad de las arcillas estudiadas.

Tabla 8.-

| <u>Arcilla.</u> | <u>Agua/arcilla<br/>en peso.</u> |
|-----------------|----------------------------------|
| nº 102          | 1,02                             |
| " 118           | 2,00                             |
| " 205           | 1,80                             |
| " 355           | 1,06                             |
| Bentonita M.    | 4,80                             |

Hechos obtenido también las relaciones en peso agua/arcilla para las que se manifiesta la típica reoanisotropía por dismi-

nación de tensión superficial, operando en la forma ya reseñada.

Los datos se consignan a continuación:

TABLA. 9.

| <u>Arcilla.</u> | <u>Agua/arcilla<br/>en peso.</u> |
|-----------------|----------------------------------|
| nº 102          | 1,42                             |
| " 118           | 3,00                             |
| " 205           | 2,47                             |
| " 355           | 1,48                             |
| Bentonita M.    | 4,50                             |

Se comprueba que en las condiciones de la experiencia no se consigue producir reoanistropía en las gotas de suspensiones de arcilla, correspondientes a la relación agua/arcilla para las que el tiempo <sup>mínimo</sup> de rigidez es de un minuto.

Como se ve por la comparación de las tablas anteriores, siempre es mayor la cantidad de agua requerida para que se manifiesten

en forma concluyente los estados de tensión que conducen a la ordenación maravillosa de las partículas con la consiguiente aparición de la birrefringencia.

Por consiguiente, hay una dependencia entre el influjo que un líquido tensioactivo determina en una suspensión de arcilla y la posibilidad de reorientación de las partículas-sometidas a las fuerzas en juego- en una suspensión de concentración determinada, lo que estará estrechamente ligado con las estructuras que se forman en las suspensiones, y la mayor o menor facilidad que ofrezcan a aquellas para ser deformadas, reagrupándose las partículas ligadas a su liofóro de la manera que lo exigen las nuevas condiciones dinámicas creadas.

En nuestras experiencias con la bentonita M. las masas gelatinosas procedentes de la fracción centrifugada (3.500 rev./min), dializada y concentrada a baño maría, se manifiesta la reoanisotro-



pía, lo que prueba que en esas zonas la red del gel puede ser perturbada todavía, y las partículas pueden moverse lubricadas por el velo de agua que se forma alrededor de ellas (105). No poseemos datos de la concentración del gel.

Veamos algunas de las teorías sentadas sobre la disposición de las partículas en geles y suspensiones en reposo.

Algunas teorías sobre la estructura de los geles (106), suponen que el gel posee elasticidad, es decir, que si el gel es solicitado a extenderse, existe una fuerza mas o menos permanente que tiende a restablecer al gel su forma primitiva. Esta fuerza es transmitida de una pared a otra de la estructura del gel. La rigidez de los cristales, por el contrario, se debe a la existencia de fuerzas direccionales que gobiernan la posición de las moléculas unas respecto a otras. De acuerdo con la teoría, las partículas de los coloides parecen estar rodeadas de capas del líquido, re-

das de dispersión, denominadas en conjunto lioesfera(107-108), que resisten la distorsión.

La rigidez de los geles se atribuye a un empaquetamiento cerrado de esta lioesfera. El espesor de las capas se supone que alcanza 100 diámetros moleculares. Este espesor es reducido mediante esfuerzos tangenciales y el gel se hace líquido si el esfuerzo es lo suficientemente alto.

Langmuir ~~XXXXXX~~ deduce que las fuerzas atractivas de Coulomb, entre las partículas y los iones de carga contraria en las soluciones, da un exceso para las fuerzas de atracción. El balance de las fuerzas de dispersión, agitación térmica y las ordinarias de Coulomb de repulsión entre las partículas igualmente cargadas, permite la tendencia de las partículas a colocarse en los ángulos o vértices de una red, formándose una estructura que resiste la distorsión, análoga en algunos aspectos a un cristal de Cl Na. En

contraposición a las anteriores teorías que suponen que las partículas no se encuentran en contacto actual, se ha expuesto la teoría que supone que las partículas están dispuestas como en una red de malla de agregados de partículas en cadenas cruzadas. Esta estructura se representa como un armazón ("scaffolding") que se extiende a través del gel y le provee de uniones moleculares de una parte a otra. Una distensión puede determinar un esfuerzo tangencial en estas uniones y la extensibilidad del gel depende de la facilidad con que las partículas de las ligaduras, puedan ser distendidas. Entre las objeciones que se han hecho a la teoría anterior, está el hecho de que no son percibidos en la observación microscópica, los ~~extremos de~~ nudos de la cadena, si bien se contraargumenta que no se ha concedido la debida importancia a las partículas submicroscópicas de las que dependerá en gran parte, la formación de los nudos.

La teoría tiene especial aplicación a los sistemas de partículas de forma filiforme de  $V_2O_5$  y bentonita, por ejemplo. Häuser y Reed han observado la formación con el microscópico de la estructura citada en suspensiones de bentonita.

Todas las teorías están de acuerdo en que -en un proceso **Exotrópico**- la transformación del sol en gel y al contrario, corresponde a la ruptura y subsiguiente formación de algún tipo de estructura.

De nuestras investigaciones se saca la consecuencia, que para las concentraciones a las que corresponden un tiempo de rigidez de un minuto, y en las condiciones operatorias ya consignadas, el sistema no ofrece la posibilidad de que el líquido que disminuye la tensión superficial, contribuya a la ruptura de las estructuras que ofrece el gel, y las que haya adquirido el sol durante el tiempo -siempre menor de un minuto- que dura la manipulación.

Respecto a la duración de la anisotropía o birrefringencia se han realizado (109) interesantes estudios para medir el tiempo de permanencia de la birrefringencia en sales de bentonita y  $V_2O_5$  después de que ha cesado la agitación mecánica.

Se ha desarrollado una teoría de acuerdo con la cual, las micelas de las disoluciones de bentonita están colocadas normalmente en una red cúbica (isotópicas). Los temporales esfuerzos tangenciales, orientan en el líquido, las micelas y producen birrefringencia aunque la red permanece cúbica. Los datos experimentales confirman la teoría e indican que la energía límite que se opone a la reorientación de las micelas en un determinado sol de bentonita, varía en proporción inversa a la potencia de exponente 20 de la distancia que media entre las micelas. Nuevos apoyos para la teoría se consiguen por experiencias que dan los ángulos de las



isoclinas para las partículas de bentonita en una corriente, ángulos que varían de  $65^{\circ}$  a  $78^{\circ}$ .

Langmuir y Schaefer han experimentado con sales de bentonita blanca de California de composición  $\text{SiO}_2$  39.2%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.11%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.15%;  $\text{CaO}$  15.1%;  $\text{MgO}$  19.2% y pérdida por ignición o calcinación 22.7%.

Las soluciones que contienen menos del 1.4% se vuelven isotropas al cabo de un segundo. La birrefringencia de las ~~mas~~ concentradas persiste por un tiempo que crece rápidamente con la concentración. Así por ejemplo alcanza 80 horas para las sales de concentración 1.8%.

Los geles de 1.50% de concentración proporcionan por reposo un gel que es isotropo, pero basta o es suficiente una ligera agitación para que se muestren birrefringentes. Se comporta, pues, como un cuerpo elástico que se hace birrefringente sometido a esfuerzos tangenciales. Si se agita violentamente se liquida y se hace anisótropo.

Es probable, que las fuerzas repulsivas entre las partículas de sales de bentonita de concentraciones aproximadas de 1%, causen la disposición de las partículas en una especie de ordenación en red (probablemente del tipo de red cúbica concentrada), que confiere al sol sus propiedades elásticas o propiedades geloides. Esta ordenación puede empezar por núcleos y extenderse hasta dar retículos granudos separados por partículas difusamente unidas y desordenadas. Un pequeño esfuerzo tangencial en el líquido, produce un giro de los granos y les permite coalescencias (reopexia) atribuibles a una orientación de las partículas por corriente (210). Un violento esfuerzo rompe los granos y ocasiona que el gel se haga líquido (tixotropía).

No puede afirmarse que las suspensiones de bentonita puedan fluidificarse por ultrasonido (111).

Aunque el centro de cada partícula ocupe una posición definida en una red cristalina, las partículas de forma de disco, en bajas concentraciones, pueden girar libremente en todas las direcciones. Al aumentar la concentración; sin embargo, la energía potencial llega a un mínimo cuando las partículas tienen una orientación definida.

El desenvolvimiento de anisotropía permanente y la separación del sol, de concentración 2,0 -2,2%, en dos fases, parece debido a la mutua orientación de los discos vecinos, que se hace importante para altas concentraciones. Los ejes de los discos en un cristal así constituido, quedan paralelos y esto altera las fuerzas de interacción entre los discos, de manera que se forma un nuevo cristal uniaxial de mayor densidad.

Durante el reposo de los discos del gel, de concentración menor del 2% no están dispuestos al azar, sino que oscilan alrededor

de definidos ejes de equilibrio (equilibrium axes) relacionados con los ejes del cristal. El efecto de un ligero esfuerzo tangencial es el desplazar el eje de equilibrio, con respecto al eje del cristal.

Si el esfuerzo es suficientemente grande, se desarrollan planos de resquebrajamiento en la red y resultan desplazamientos permanentes. A causa de la red cristalina, no coinciden generalmente la dirección del desplazamiento causada por el esfuerzo, con la dirección del esfuerzo tangencial.

Señalaremos que investigando la producción de anisotropía por orientación, debida a estriación o suave percusión, hemos comprobado pag. 118 -aunque sin medir el tiempo-, la persistencia de la anisotropía después del esfuerzo mecánico aplicado con el punzón, no podemos conocer dadas las condiciones operatorias si la duración de la manifestación de la anisotropía, dependiente del líquido empleado,

rebasa el tiempo del impulso y si en parte ofrece cierta persistencia.

Los datos experimentales nos muestran que sólo cuando se alcanza un determinado grado de fluidez, se podrá conseguir la manifestación de la reanisotropía aquí estudiada.

A los fenómenos de plasticidad y tixotropía, se les considere como fenómenos gemelos inseparables que tienen el mismo origen(102).

La plasticidad depende de la misma manera que la tixotropía y reanisotropía, del grado de finura de la muestra.

El cambio del estado sólido al estado de poder fluir, que en la arena gruesa, por ejemplo, se efectúa bruscamente en el momento en que sus poros se llenan de agua, es progresivo en las arcillas que pasan de la apariencia sólida pulverulenta a una consistencia plástica cada vez mas blanda, hasta que fluye (112).

Ciertos autores han creído reanó-



cer en el carácter morfológico y forma lamelar de los constituyentes esenciales de la arcilla, la causa principal de la plasticidad de las rocas arcillosas, fenómeno complejo en cuya manifestación no son extrañas las propiedades físicas del agua (constante dieléctrica por ejemplo) y particularmente la tensión superficial.

A la plasticidad se le considera como un estado de tensiones; ya vemos en lo anteriormente reseñado que también en la manifestación de la reoanisotropía estudiada, las variaciones en la tensión superficial, son el agente de la movilidad y aparición del fenómeno.

### CONCLUSIONES.

Se ha considerado en este trabajo la aplicación de las técnicas para producir por evaporación depósitos ordenados en arcillas de partículas preferentemente filiformes. En los depósitos ordenados obtenidos, se pueden emplear cómodamente las técnicas de la micromorfología.

gía.

Compruébese la conducta diferente de las estructuras orientadas con respecto a líquidos hidrófilos y lipófilos. Los valores relativos de los hinchamientos en los primeros, pueden ayudar al diagnóstico de las arcillas.

Se han estudiado en las suspensiones acuosas de diversas arcillas, los estados de tensión producidos por adición de líquidos que disminuyen la tensión superficial, observándose la anisotropía (reanisotropía) que de manera maravillosa se percibe emparejada a aquellos estados de tensión.

Se observa que los fenómenos de superficie, simultáneos con la manifestación de reanisotropía, van acompañados de fenómenos clarísimos de flotación. El fenómeno es particularmente ostensible en arcillas de colores rojizos y amarillentos (nº 102, 118 y 355).

Se llega a la conclusión que en aquellas arcillas que ofrecen tixotropía, las suspensiones que muestran los típicos estados de

tensión y ordenación, requieren ser más diluidas que las suspensiones que exigen un tiempo mínimo de un minuto en las condiciones experimentales reseñadas, para lograr la rigidez después de agitación o batido.

---

Nos complace extraordinariamente el poder manifestar nuestro agradecimiento al Prof. Albereda, por la dirección, facilidades y consejos que nos ha dado para la realización de este trabajo.

---



# B I B L I O G R A F I A .

- 1.- E. MANEGOLD; Koll. Z. 80, 257 (1.937).
- 2.- L. WIKLANDER; Kungl. Lant. Annaler. Vol. 13, (1.946).
- 3.- W. KURJENA; Micropedology. (1.939).
- 4.- F. RINNE; La Science des Roches. 306 (1.928).
- 5.- J. V. RUBIO y M. AMAT; An. de Fis. y Quim. XXXIX, 332 (1.943).
- 6.- P. RARI; C. H. Acad. Sc. 186, 1.539, (1.928). 187, 538 (1.928).
- 7.- P. RARI y J. V. RUBIO; Comt. Rend. 188, 625 y 189, 294 (1.929).
- 8.- P. RARI; Joura. Chim. Phys. 28, 1 (1.931).
- 9.- H. FREUNDLICH, F. STAPELFELDT, H. ZOCHER; Zeitschr. f. physik, Chem. 114, 190 (1.924); H. ZOCHER und JAKKOBSON; Kolloid. Z. 41, 220 (1.927).
- 10.- E. BRADFELD und H. ZOCHER; Kolloid. Z. 47, 222 (1.929).
- 11.- H. AMBROSE; Ber. Sächs. Ak. d. Wiss; math. phys. Kl. 28 (1.890).
- 12.- H. ERBRING, S. BROESE und H. BAUER; Kolloid. Beih. 54, 265

(1.943).

- 13.- K. HOFFMANN; Kolloid. Z. 103, 161 (1.943).
- 14.- J. L. RUSSELL.- Condiciones del suelo y crecimiento de las plantas. 150 (1.939).
- 15.- G. WIEGNER und C. E. MARSHALL.- Zeit. F. Phys. Chem. A. 140, 39 (1.929).
- 16.- J. L. RUSSELL.- Proc. Roy. Soc. A. 154, 540 (1.937).
- 17.- S. HENIN; Comt. Rend. Ac. Sci. 204, 1.498 (1.937).
- 18.- FRIEDEL.- A. f. Krist. 79, 1 (1.931).
- 19.- JUDITE DOS SANTOS PEREIRA.- Formacoes portuguesas com halosita, caulinite ou montmorillonite (1.944).
- 20.- W. HELLER. Journ Phys. Chem. 41, 1040 (1.937).
- 21.- S. P. HENDRICKS.- Zeits. Krist. 95, 245 (1.936).
- 22.- S. HENIN, L. TURE. Comt. Rend. Ac. Sci. 223, 683 (1.946), de Soil and Fertilizers. X nº 1, 10 (1.947).
- 23.- J. V. RUBIO. An. de Fis. y Quim.; XLIII, 25 (1.947).



- 24.- L. VILAS.- Anal. Inst. Edaf. Ecol. y Fis. Veg., 1, 41 (1.942).
- 25.- E. GUTIERREZ RIOS y L. HERNANDO.- Anal. Inst. Edaf. Ecol. y Fis. Veg. VI, 53 (1.947).
- 26.- H. MULLER.- Kolloid. Bei H. 27, 223 (1.928).
- 27.- A. G. LEONIS and J. F. FIDIAN.- Journ. Phys. Chem. 44, 1 (1.940).
- 28.- R. P. HUMBERT and R. SHAW.- Soil. Sci., 52, 481.
- 29.- J. M. ALPAREDA.- Anal. de Fis. y Quim. XXXIX, 213 (1.943).
- 30.- H. PALLMANN.- Zur PHYSIKALISCHEN CHEMIE DES BODENS. (1.938).
- 31.- H. FREUNDLICH und F. JULIUSBURGER.- Trans. Far. Soc. 30, 333 (1.94).
- 32.- HOLMES.- Petrographic Methods and Calculations. (1930).
- 33.- H. AMBRONN und A. FREY.- Das Polarisationsmikroskop; (1.926).
- 34.- J. M. ALPAREDA y J. A. JIMENEZ GALAS.- Geomecánica y ciencia del suelo. Publ. Scientia 35, 151 (1.941).
- 35.- C. RODRIGUEZ y M. CLAVER.- An. de Fis. y Quim. XLI, 708 (1.945).
- 36.- M. SAN MIGUEL y P. MARTINEZ STRONG.- Estudio de los minerales petrográficos, 59, Madrid 1.945.

- 37.- A. K. FOLDYREV.- Cristalografía, pág. 270 (1.934).
- 38.- M. SAN MIGUEL.- Estudio de las rocas eruptivas de España, 213, 1935
- 39.- J. GICKLEGEN.- Myelinfigures. Protoplasma 15, 90 (1.932).
- 40.- A. FREY-WYSSLING.- Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Pág. 65 (1.936).
- 41.- S. LEDUC.- Comt. Rend. Ac. Sci. 1.907.
- 42.- A. L. HERRERA.- La Plasmogénia, 279. (1.925).
- 43.- D. W. THOMPSON.- On growth and Form. 397 (1.942).
- 44.- H. ASHLEY.- U. S. Geol. Surv. Bol. 388, (1.909). (de los Santos Pereira).
- 45.- F. GRANDJEAN.- Bull. Soc. Fr. Min. 32, (1.909), 408.
- 46.- V. L. ROSAZZ.- Nature 146, 334 (1.940).
- 47.- W. ROHRB., H. STAUDINGEN und S. VINEWEG.- Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekulare Stoffe, 172 (1.942).
- 48.- U. HOFFMANN.- Kolloid. Z. 69 (1.934).
- 49.- H. FALLMANN.- Überstarre und elastische Austauschkörper. (1.938).
- 50.- I. KURON.- Sonderdruck aus Tech. Mitteil 12

- 51.- S. B. HENDRICKS and M. E. JEFFERSON.- Amer. Min. 33, 863 (1.933)  
(de WIELANDER.- Kungl. Lant. Ann. vol. 13, 98 (1.946).
- 52.- H. G. P. WINKLER.- Kolloid. Z., 105, 29 (1.943).
- 53.- L. BRAUNER.- Das Kleine Pflanzenphysiologische Praktikum, II Teil  
(1.929).
- 54.- H. P. MILNER.- Sedimentary petrography, 303 (1.940).
- 55.- A. HOYOS DE CASTRO.- Anal. Inst. Edaf. Ecol. y Fis. Veg., 1, 121  
(1.942).
- 56.- C. E. MARSHALL.- Z. Krist. 90, 8 (1.935).
- 57.- W. OSTWALD.- Kolloid. Z., 100, 1 (1.942).
- 58.- D. REISCHER.- Kolloid. Z., 96, 127 (1.941).
- 59.- W. KURIENA.- Suelo y formación del suelo desde el punto de vista  
biológico. Madrid, 1.944.
- 60.- J. B. PETERSON Soil. Sc. Of Am. Proceedings., 9, 37 (1.946).
- 61.- F. SEKERA.- Boden U. Pflanz. 6, 357 (1.938).
- 62.- E. CLAVER ALIOP.- An. Inst. Esp. Edaf. Ec. y Fis. Veg. VI, 5, 1947.

- 63.- W. KUBIKNA.- Sond. Aus. "Beiträge zur Kolonialforschung". 358,  
(1.944).
- 64.- J. LAVOLLAY.- Constituants colloïdaux des terres arables. 51.  
(1.943).
- 65.- G. G. ZIYSZEWSKI.- Publ. Mus. e Lab. Min. e Cieñ. da Fac. de Cien.  
do Porto XXIX.
- 66.- R. GUTIERREZ RIOS.- An. Ins. Esp. Edaf. ec. y Fis. Veg. 4, 132  
(1.945).
- 67.- J. M. ALFAREDA y V. ALEXANDRE.- Publ. en Bol. Esc. Far. Coimbra,  
VI, 150 (1.946).
- 68.- R. E. GRIM.- Journ. Sed. Petro. 4, 45 (1.934).
- 69.- C. I. CLARK, R. W. GRIM and W. F. BRADLEY.- Z. Krist., 96, 322  
(1.937).
- 70.- V. BUEAGH.- Kolloid, Z. 103, 119. (1.943).
- 71.- J. A. JIMENEZ SALAS.- An. Inst. Esp. Edaf. Ec. y Fis. Veg. V, 123  
(1.946) y VI, 166 (1.947).

- 72.- W. L. LOVE-BROWN.- An introduction to Soil Mechanics.
- 73.- S. S. KISTLER.- Journ. Phys. Chem. 35, 815 (1.931).
- 74.- KUNDT.- Wieder. Ann., 13, 110 (1.881).
- 75.- K. UNLAUF.- Wieden. Ann. 45, 306 (1.992).
- 76.- H. ZOCHER.- Kolloid, Z., 37, 336 (1.925).
- 77.- C. E. MARSHALL.- Trans. Far. Soc., 26, 173 (1.930).
- 78.- P. URBAIN.- Act. scient. et industr. 499, (1.937).
- 79.- E. HUNNING.- Die Physiologie des Wachstums und der Bewegungen,  
II, 12, (1.939).
- 80.- J. V. BURIO.- An. de Fis. y Quim. XLI, 346. (1.945).
- 81.- B. BERNSTEIN.- Pflüg. Arch., 80, 628 (1.900) (de loc. cit. an 80).
- 82.- JELINEK.- Lehrbuch der Physikalischen Chemie, V. 37 (1.937).
- 83.- E. W. J. HAPPLES.- Trans. Far. Soc., 36, 1.189 (1.940).
- 84.- E. W. J. HAPPLES.- Nature, 148, 345 (1.941).
- 85.- STUARD.- Kolloid. Z., 96, 149 (1.941) y 96, 161 (1.942).
- 86.- H. ERBRING und H. LEHMANN.- Kolloid. Z., 103, 126 (1.943).



- 87.- H. ZOCHER und K. JAKKOBSON.- Kolloid. Beih., 28, 157 (1.(29)).
- 88.- PARKER.- The study of Cristals. (1.936).
- 89.- G. F. HUTTIG.- Kolloid. Z., 104, 161 (1.943).
- 90.- W. OSTWALD.- Kolloid. Z., 104, 137 (1.943).
- 91.- E. HANEGOLD.- Kolloid. Z., 96, 126 (1.941).
- 92.- D. BALAREW.- Kolloid. Z., 106 (1.944).
- 93.- J. EGGERT.- Tratado de Química-Física, 239 (1.930).
- 94.- J. PALACIOS y R. SALCEDO.- An. Fis. y Quim. XXXVII, 167 (1.941).
- 95.- JIMENO.- Problemas técnicos de importancia económica en la nueva organización de España. Conf. Un. Barcelona. 1.940.
- 96.- H. FREUNDLICH und A. D. JONES.- Journ. Phys. Chem., 40, 1.217 (1.936).
- 97.- S. I. POLCOY.- Pedology, 389 (1.946) (Resumen en Soils and Fertil. Imp. Bur. of Soil Sc., X; no 2, 139 (1.947)).
- 98.- J. M. ALPARETA.- El suelo. pág. 408 (1.940). Madrid.
- 99.- H. ULLICH.- Hand. und Jahrb. d. Chem. Physik. B. 6. (en Engl.

Lent. Annaler. 13, 87 (1.946).

- 100.- A. BUZAGH.- Kolloid. Z., 47, 223 (1.929).
- 101.- H. FREUNDLICH.- Kolloid. Z., 46, 289 (1.928).
- 102.- C. F. WINKLER.- Kolloid. Beil., 48, 341 (1.938).
- 103.- W. ENGELHARDT.- Kolloid. Z., 102, 217 (1.943).
- 104.- V. ALEXANDRE.- An. de Fis. y Quim., XL, 341 (1.944).
- 105.- R. E. GRIM.- Journ. Am. Cer. Soc. (1.939) (en Savelli.- La Bentonite le argile colloidal, pág. 101 (1.943).
- 106.- C. F. GOODEVE.- Trans. Far. Soc., 35, 342 (1.939).
- 107.- E. A. HAUSER.- Journ. Reology, 2, 5 (1.931) (Citado por Goodewe. Trans. Far. Soc. 35, 342 (1.939).
- 108.- C. ROSSI.- Kolloid. Z. 97, 129 (1.941).
- 109.- I. LANGMUIR.- Jour. Chem. Phys., 6, 873 (1.939).
- 110.- R. FREUNDLICH und W. JULIUSEBURGER. Trans. Far. Soc. 31, 920, 1935
- 111.- H. ERPPING und S. L. PROESE. Kolloid. Z., 100, 332 (1.942).
- 112.- J. A. JIMENEZ SALAS.- Rev. Obras Públ. (1.945). Madrid.

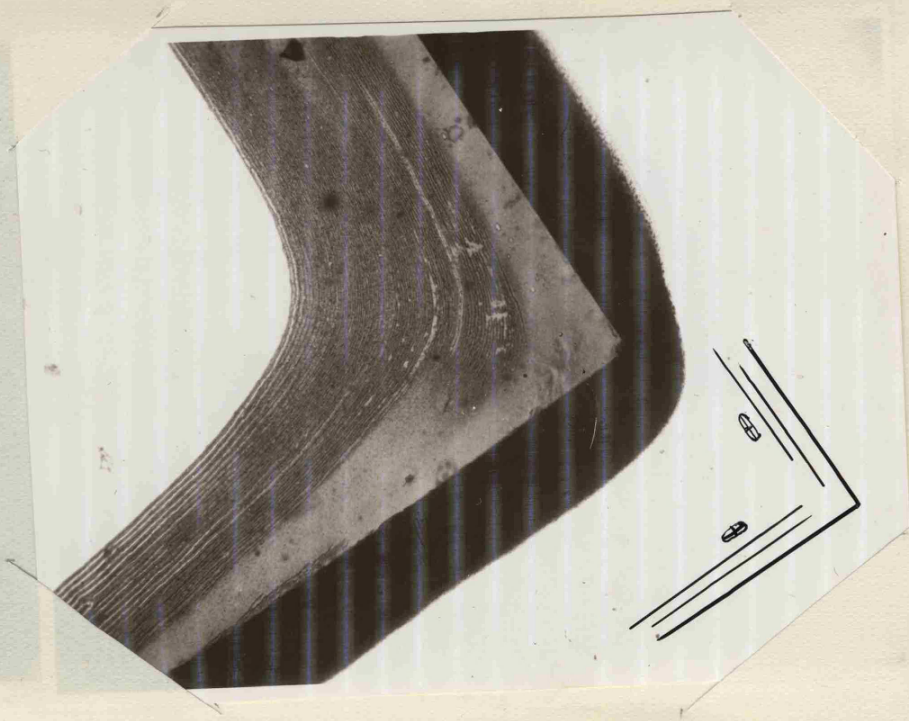


Fig. 1.- Microfotografía de unos depósitos ordenados de la arcilla nº 102 (Álava), luz ordinaria. El esquema lateral representa la disposición del elipsoide de los índices.

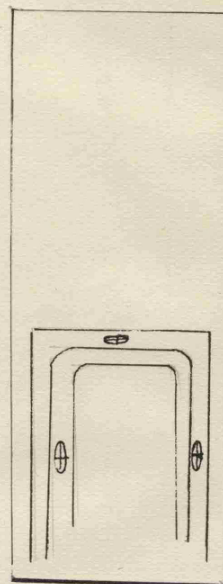
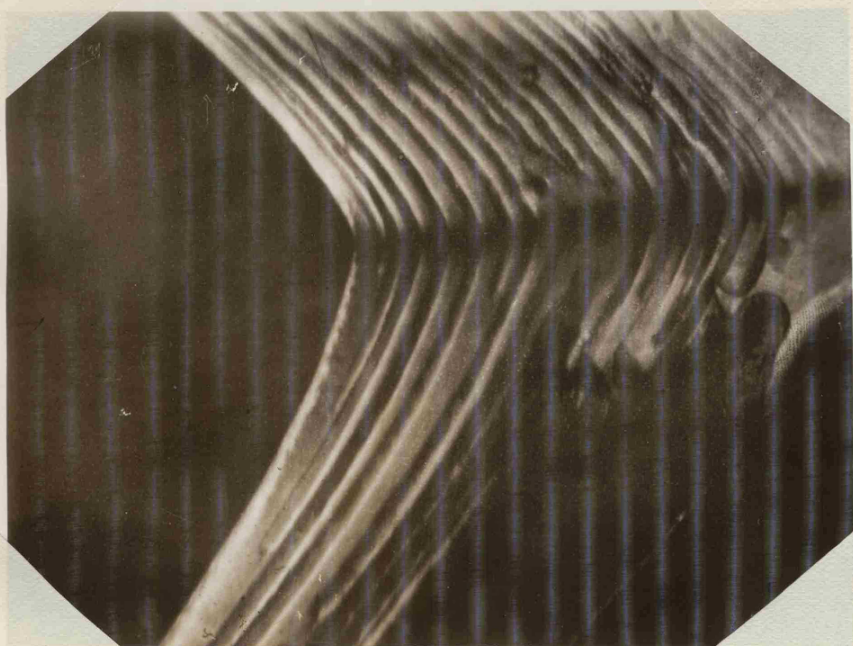


Fig. 2.- Microfotografía de depósitos estratificados de arcilla (nº 118 Málaga). Niveles cruzados. El esquema lateral da idea de la disposición sobre el porta.



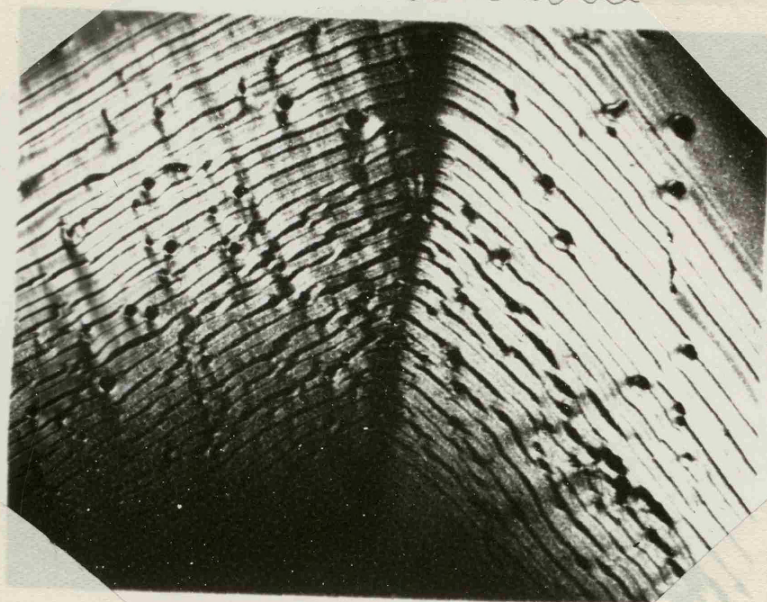


Fig. 3.- Ordenaciones acintadas de la arcilla nº 118 Málaga. N<sub>1</sub>-  
celes cruzados.

grupo de las figuras de interferencia, la flecha indica la dirección  
de la onda de luz roja polarizada.

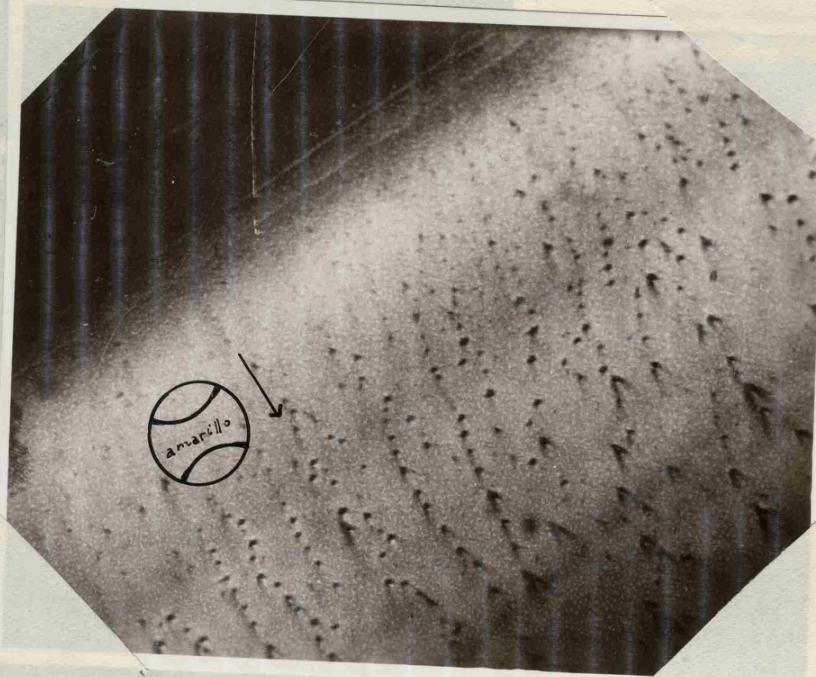


Fig. 4.- Microfotografía que muestra la disposición en lámina de un depósito de arcilla (n° 113 Málaga). Nícoles cruzados. En el esquema de las figuras de interferencia, la flecha indica la dirección  $n$  en la cuña de yeso rojo primer orden.



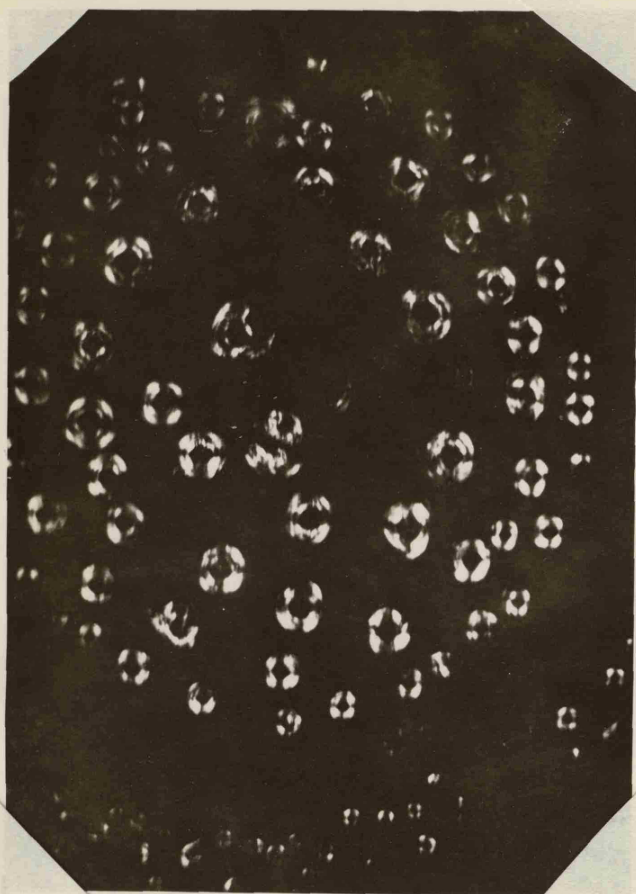


Fig. 5.- Microfotografía de ordenaciones  
esferíticas en la arcilla nº 118.

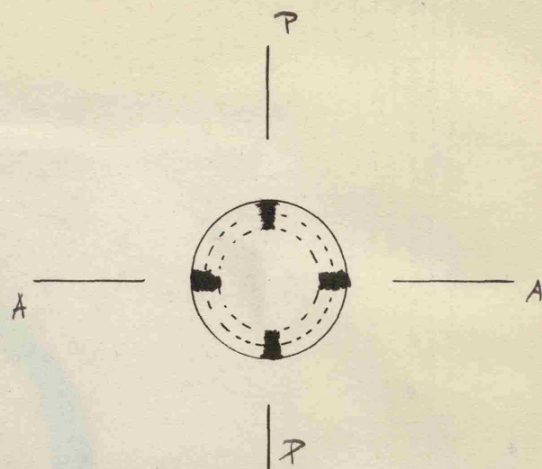


Fig. 6.- Esquema de la dis-  
posición de las partículas en  
las esferitas.

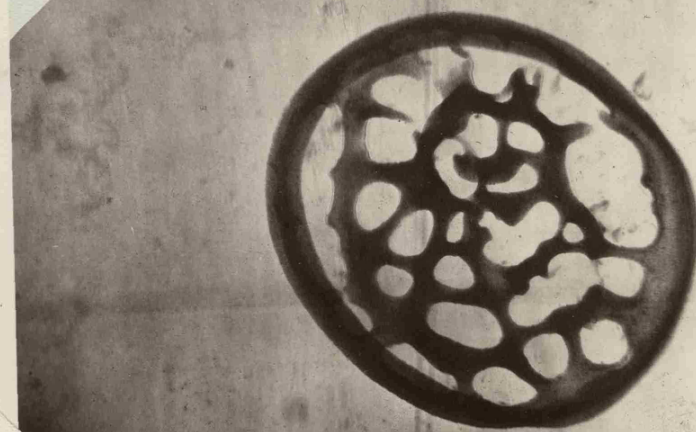


Fig. 7.- Estado final en la formación de cordones de una suspensión (7 %) de arcilla n° 118, orientada en gota de glicerina. Luz natural.

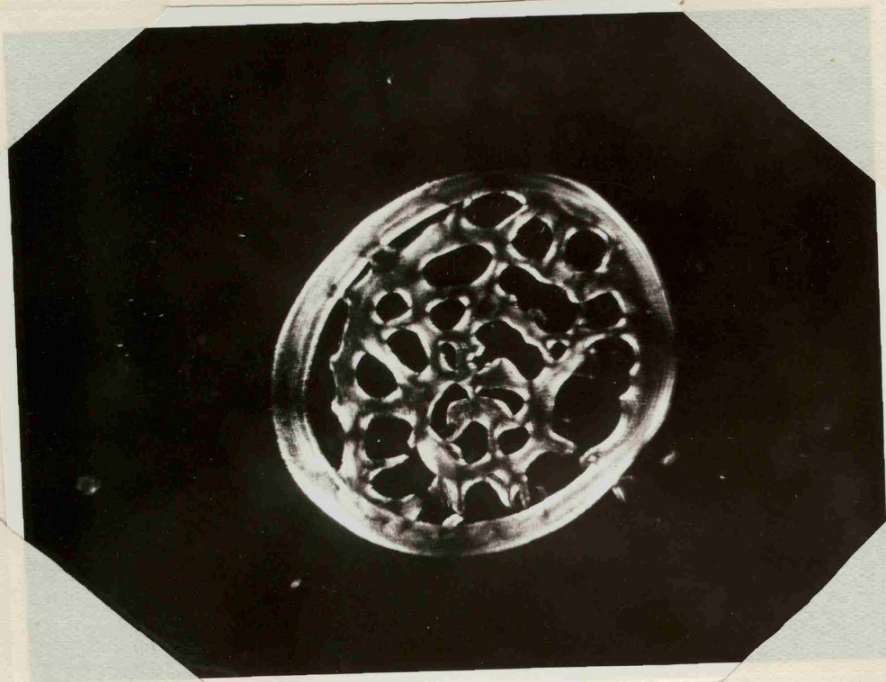


Fig. 7(bis).-- Estado final en la formación de cordones de una suspensión (7%) de arcilla n° 118 orientada en gota de glicerina. Micoles cruzados.



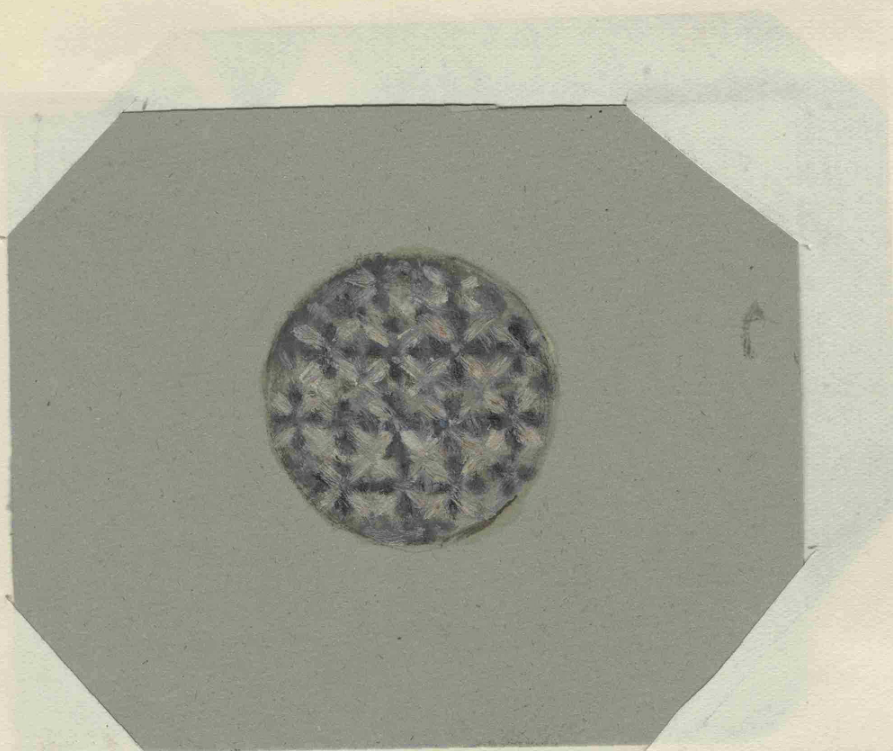


Fig. 3.- Estados de ordenación producidos en una suspensión de arcilla (nº 118 Málaga), concentración 2,47 %. Los cruces de isoclinas tienen sus ramas en las direcciones PP y AA. En posición diagonal es perceptible la elevación de anisotropías por ordenación densa de las partículas anisodimensionales.

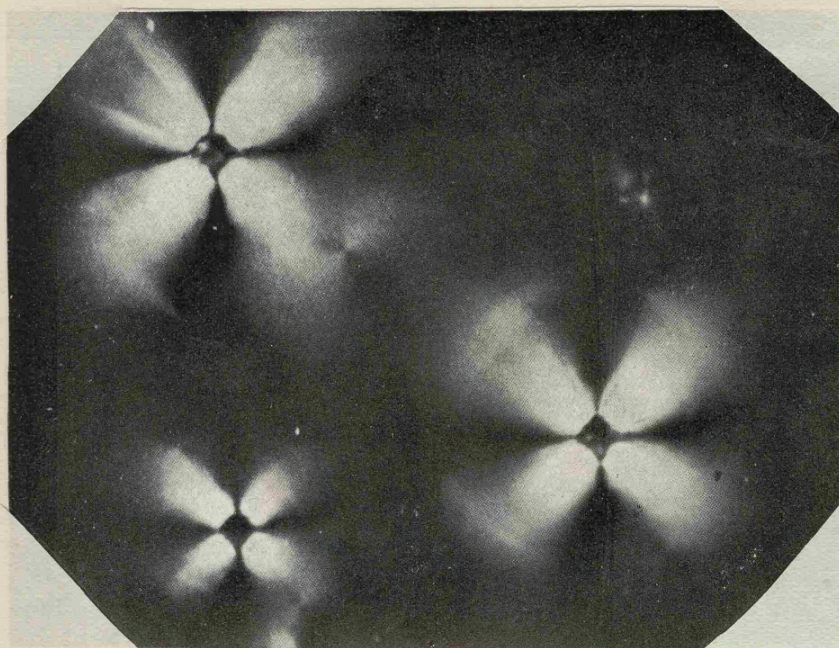


Fig. 9.- Anisotropía accidental normal, en porta-objetos ordinario, originada por percusión con aguja de acero. Inclusión en bálsamo de Canadá.